(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 727 084**

(51) Int. Cl.:

C09J 181/02 (2006.01)
C09J 181/04 (2006.01)
C08L 81/02 (2006.01)
C08L 81/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2013** **PCT/US2013/046497**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013** **WO13192279**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2013** **E 13731635 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 2864435**

(54) Título: **Composiciones poliméricas que contienen azufre catalizadas por amina, curables con humedad**

(30) Prioridad:

21.06.2012 US 201213529151

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.10.2019

(73) Titular/es:

PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
12780 San Fernando Road
Sylmar, California 91342, US

(72) Inventor/es:

CAI, JUEXIAO y
LIN, RENHE

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 727 084 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones poliméricas que contienen azufre catalizadas por amina, curables con humedad

Campo

la presente divulgación se refiere a composiciones poliméricas que contienen azufre catalizadas por amina, curables por humedad que tienen vida útil prolongada. Las composiciones son útiles, por ejemplo, en aplicaciones sellantes para la industria aeroespacial.

Antecedentes

Los sellantes útiles en la industria aeroespacial y otras aplicaciones son a menudo composiciones congeladas premezcladas (PMF) o sistemas de dos partes. En sistemas de dos partes, un primer componente contiene un polímero principal, tal como un polímero de polisulfuro y/o un polímero de poliéter, junto con numerosos materiales adicionales. El primer componente no contiene un agente de curación, que se incluye en el segundo componente. Los dos componentes se fabrican y envasan por separado y se mezclan entre sí inmediatamente antes del uso.

A diferencia de los sistemas de dos componentes, que requieren mezclar la pasta de curación y la base antes del uso, Las PMF pueden curarse por factores externos, tales como la temperatura. Por este motivo, las PMF deben congelarse a, por ejemplo, -40 °F a -80 °F para suprimir o retrasar la reacción de curación. Cuando las PMF se llevan posteriormente a temperatura ambiente, el índice de curación aumenta significativamente. Las PMF ofrecen la comodidad de estar listas para su uso sin mezclar y, por tanto, son más eficaces respecto al coste y al tiempo que determinados sistemas de dos partes. Sin embargo, las PMF existentes tienen vidas útiles limitadas, deben almacenarse a temperaturas muy bajas tales como de -40 °F a -80 °F, y requieren mezclar el componente de la base y el activador seguido por la congelación inmediata para retrasar la reacción de curación. El requisito de almacenar las PMF a temperatura baja antes del uso puede ser incómodo y/o caro.

Como resultado, es deseable proporcionar composiciones sellantes para la industria aeroespacial de una pieza que presenten una vida útil prolongada a temperatura ambiente y, cuando se aplican a un sustrato y se exponen a la humedad (tal como la humedad atmosférica), curan para formar una composición sellante curada que tiene propiedades aceptables, incluyendo una buena resistencia al cizallamiento. Se divulgan en la solicitud de Estados Unidos n.º 13/348.718 composiciones sellantes curables por humedad en las que el componente polimérico que contiene azufre finaliza con un grupo funcional de sililo. El grupo funcional de sililo se elimina o desbloquea en presencia de humedad para exponer un grupo tiol reactivo que se puede usar en varias químicas de curación para proporcionar una composición sellada curada. Otros reactivos y/o catalizadores en estos sistemas no están bloqueados. Por ejemplo, en dichos sistemas, puede ser deseable usar catalizadores básicos tales como catalizadores de amina para acelerar el tiempo de curación de la reacción. Sin embargo, durante la aplicación, el catalizador básico desbloqueado puede acelerar la reacción para curar la composición en el tiempo, limitando por tanto la vida útil o la vida en servicio de la composición sellante de una pieza, donde la vida útil se refiere al periodo de tiempo en que la composición mezclada permanece trabajable para su aplicación a temperatura ambiente.

En las composiciones sellantes tales como las descritas en las publicaciones de Estados Unidos números 2006/0270796, 2007/0287810, y 2009/0326167, un polímero que contiene azufre tal como un politioéter se hace reaccionar con un agente de curación de resina epoxi en presencia de un catalizador de amina para proporcionar un producto curado. Dichos sistemas curan normalmente en aproximadamente dos horas y, aunque presentan resistencia al combustible y resistencia térmica aceptable para muchas aplicaciones, es deseable un comportamiento mejorado.

Con frecuencia se emplean las químicas de curación por adición de Michael en sistemas poliméricos de tipo acrílico. La aplicación de sustancias químicas de curación por adición de Michael a polímeros que contienen azufre no solo dan como resultado sellantes curados con velocidades de curación más rápidas y resistencia al combustible y resistencia térmica mejoradas, sino que también proporcionan sellantes curados con propiedades físicas muy mejoradas tales como estiramiento. Las composiciones sellantes que emplean químicas de curación por adición de Michael se divulgan en la solicitud de Estados Unidos n.º 13/529.237, titulada “Michael Addition Curing Chemistries For Sulfur-Containing Polymer Compositions”, presentada conjuntamente con la presente.

Sumario

Por lo tanto, es deseable proporcionar composiciones para la industria aeroespacial de una pieza, tales como composiciones sellantes, que presentan una vida útil larga a temperatura ambiente y, cuando se aplican a un sustrato y se exponen a la humedad (tal como la humedad atmosférica), curan para formar una composición sellante curada que tiene propiedades aceptables, incluyendo una buena resistencia al cizallamiento. En las composiciones proporcionadas por la presente divulgación, el catalizador básico, así como el componente polimérico que contiene azufre, se protege con grupos que quedan sin bloquear en presencia de humedad, extendiendo por tanto la vida útil de las composiciones. Se puede acceder a mejoras de comportamiento adicionales mediante el uso de agentes de

curación aceptores de Michael.

En un primer aspecto, se divulgan composiciones curables por humedad que comprenden (a) un polímero que contiene azufre terminado por trialquilsilano; (b) un agente de curación; y (c) un catalizador básico bloqueado.

En un segundo aspecto, se divulgan composiciones curables por humedad que comprenden (a) un polímero que contiene azufre terminado con trialquilsilano; (b) un agente de curación aceptor de Michael; y (c) un catalizador básico.

En un tercer aspecto, se proporcionan composiciones sellantes curadas que comprenden una composición curable por humedad proporcionada por la presente divulgación.

En un cuarto aspecto, se divulgan aberturas selladas con un sellante que comprende una composición curable por humedad proporcionada por la presente divulgación.

En un quinto aspecto, se divulgan métodos para sellar una abertura que comprenden (a) aplicar una composición sellante que comprende una composición curable por humedad proporcionada por la presente divulgación a al menos una o más superficies que definen una abertura; (b) ensamblar las superficies que definen la abertura; y (c) curar la composición sellante para proporcionar una abertura sellada.

Descripción detallada

Definiciones

Para los fines de la siguiente descripción, debe entenderse que las realizaciones proporcionadas mediante la presente divulgación pueden suponer diversas variaciones alternativas y etapas secuenciales, salvo cuando se especifique expresamente otra cosa. Por otra parte, además de los ejemplos, o en los casos en los que se indique otra cosa, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades que se desean obtener. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que exponen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente determinados errores que son el resultado de la variación convencional encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de aproximadamente 1 y el valor máximo citado de aproximadamente 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor de aproximadamente 1 y un valor máximo igual a o menor de aproximadamente 10. También, en la presente solicitud, el uso de "o" significa "y/o", a menos que se afirme específicamente otra cosa, aunque "y/o" se puede usar explícitamente en determinados casos.

Se usa un guion que no está entre dos letras o símbolos para indicar un punto de unión para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, $-CONH_2$ está unido a otro resto químico a través del átomo de carbono.

“Alcanodiilo” se refiere a un dirradical de un grupo saturado, ramificado o de cadena lineal, de un grupo hidrocarburo acíclico, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C_{1-18}), de 1-14 átomos de carbono (C_{1-14}), de 1-6 átomos de carbono (C_{1-6}), de 1 a 4 átomos de carbono (C_{1-4}) o de 1 a 3 átomos de hidrocarburo (C_{1-3}). En determinadas realizaciones, el alcanodiilo es alcanodiilo C_{2-14}, alcanodiilo C_{2-10}, alcanodiilo C_{2-8}, alcanodiilo C_{2-6}, alcanodiilo C_{2-4} y, en determinadas realizaciones, alcanodiilo C_{2-3}. Los ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metanodiilo ($-CH_2-$), etano-1,2-diilo ($-CH_2CH_2-$), propano-1,3-diilo e isopropano-1,2-diilo (por ejemplo, $-CH_2CH_2CH_2-$ y $-CH(CH_3)CH_2-$), butano-1,4-diilo ($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$), pentano-1,5-diilo ($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$), hexano-1,6-diilo ($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$), heptano-1,7-diilo, octano-1,8-diilo, nonano-1,9-diilo, decano-1,10-diilo, dodecano-1,12-diilo y similares. Se apreciará que un alcanodiilo ramificado tiene al menos tres átomos de carbono.

"Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, en los que cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en el presente documento. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo es C_{3-6}, C_{5-6} y, en determinadas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiilo es C_{1-6}, C_{1-4}, C_{1-3} y, en determinadas realizaciones, metilo,

metanodiilo, etilo o etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcanocicloalcano C_{4-18}, alcanocicloalcano C_{4-16}, alcanocicloalcano C_{4-12}, alcanocicloalcano C_{4-8}, alcanocicloalcano C_{6-12}, alcanocicloalcano C_{6-10} y, en determinadas realizaciones, alcanocicloalcano C_{6-9}. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

"Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. En determinadas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiilo es alcanocicloalcanodiilo C_{4-18}, alcanocicloalcanodiilo C_{4-16}, alcanocicloalcanodiilo C_{4-12}, alcanocicloalcanodiilo C_{4-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-12}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} y, en determinadas realizaciones, alcanocicloalcanodiilo C_{6-9}. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.

"Alcoxi" se refiere a un grupo -OR en el que R es alquilo, tal como se define en el presente documento. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. En determinadas realizaciones, el grupo alcoxi es alcoxi C_{1-8}, alcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-4} y en determinadas realizaciones, alcoxi C_{1-3}.

“Alquilo” se refiere a un monorradical de un grupo saturado, de cadena ramificada o lineal, de un grupo hidrocarburo acíclico que tiene, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono o de 1 a 3 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C_{2-6}, alquilo C_{2-4} y en determinadas realizaciones, alquilo C_{2-3}. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, *terc*-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo y similares. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C_{2-6}, alquilo C_{2-4} y en determinadas realizaciones, alquilo C_{2-3}. Se apreciará que un grupo alquilo ramificado tiene al menos tres átomos de carbono.

"Cicloalcanodiilo" se refiere a un grupo dirradical de hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalcanodiilo es cicloalcanodiilo C_{3-12}, cicloalcanodiilo C_{3-8}, cicloalcanodiilo C_{3-6} y en determinadas realizaciones, cicloalcanodiilo C_{5-6}. Los ejemplos de grupos cicloalcanodiilos incluyen ciclohexano-1,4-diilo, ciclohexano-1,3-diilo y ciclohexano-1,2-diilo.

"Cicloalquilo" se refiere a un grupo monorradical hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalquilo es cicloalquilo C_{3-12}, cicloalquilo C_{3-8}, cicloalquilo C_{3-6}, y en determinadas realizaciones, cicloalquilo C_{5-6}.

"Halógeno" se refiere un átomo de Cl, I, o Br. En determinadas realizaciones, un halógeno es Cl, en determinadas realizaciones, I, y, en determinadas realizaciones, Br.

Un "aceptor de Michael" se refiere a un alqueno activado, tal como un grupo alquenilo próximo a un grupo de extracción de electrones tal como un grupo cetona, nitro, halo, nitrilo, carbonilo o nitro. Se conocen bien en la técnica los de aceptores de Michael. Un "grupo aceptor de Michael" se refiere a un grupo alquenilo activado y un grupo de extracción de electrones. En determinadas realizaciones, el grupo aceptor de Michael se selecciona de una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldimina, una oxazolidina y un acrilato. Otros ejemplos de aceptores de Michael se desvelan en Mather y col., *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 487-53 e incluyen ésteres de acrilato, acrilonitrilo, acrilamidas, maleimidas, metacrilatos de alquilo, cianoacrilatos. Otros aceptores de Michael incluyen vinil cetonas, aldehídos α,β-insaturados, fosfonatos de vinilo, acrilonitrilo, vinil piridinas, determinados compuestos azo, β-ceto acetilenos y ésteres de acetileno. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael se deriva de una vinil sulfona y tiene la estructura de fórmula $-S(O)2-C(R)=CH_2$, en la que cada R se selecciona de manera independiente entre hidrógeno, flúor, y alquilo C_{1-3}. En determinadas realizaciones, cada R es hidrógeno. En determinadas realizaciones, un aceptor de Michael o grupo aceptor de Michael no incluye acrilatos. Un "compuesto de aceptor de Michael" se refiere a un compuesto que comprende al menos un aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, un compuesto aceptor de Michael es divinilsulfona, y un grupo aceptor de Michael es vinilsulfonilo, por ejemplo, $-S(O)_2-CH=CH_2$.

En determinadas realizaciones, un aceptor de Michael o los grupos aceptores de Michael no incluyen acrilatos y acrílicos. Como se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros. A menos que se indique otra cosa, los pesos moleculares son pesos moleculares promedios en número para materiales poliméricos indicados como "Mn", tal como se determina, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

"Sustituido" se refiere a un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno se reemplazan, cada uno, de manera independiente, con sustituyente(s) igual(es) o diferente(s). En determinadas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre halógeno, $-S(O)_2OH$, $-S(O)_2$, -SH, -SR donde R es alquilo C_{1-6}, -COOH, -NO2, -NR2 donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C_{1-3}, -CN, =O, alquilo C_{1-6}, $-CF_3$, -OH, fenilo, heteroalquilo C_{2-6}, heteroarilo C_{5-6}, alcoxi C_{1-6}, y -COR donde R es alquilo C_{1-6}. En determinadas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre -OH, $-NH_2$, y alquilo C_{1-3}.

Ahora se hace referencia a determinadas realizaciones de compuestos, polímeros, composiciones y métodos. Las realizaciones desveladas no pretenden ser limitantes de las reivindicaciones. Por el contrario, se pretende que las

reivindicaciones cubran todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

Composiciones

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden (a) un polímero que contiene azufre terminado por trialquilsilano; (b) un agente de curación; y (c) un catalizador básico.

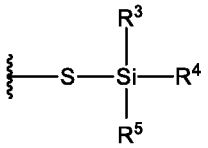
Polímeros que contienen azufre terminados en trialquilsilano

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre se selecciona entre un politioéter, un polisulfuro, y una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, el polímero que contiene azufre comprende un politioéter y, en determinadas realizaciones, el polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro. El polímero que contiene azufre puede comprender una mezcla de diferentes politioéteres y/o polisulfuros y los politioéteres y/o polisulfuros pueden tener la misma o diferente funcionalidad. En determinadas realizaciones, el polímero que contiene azufre tiene una funcionalidad promedio de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3 y, en determinadas realizaciones, de 2,05 a 2,8. Por ejemplo, un polímero que contiene azufre se puede seleccionar de un polímero difuncional que contiene azufre, un polímero trifuncional que contiene azufre y una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación un polímero que contiene azufre comprende un poliéter. En determinadas realizaciones, un poliéter comprende (a) una estructura principal que comprende una estructura que tiene la Fórmula (1):

$$-R^1-[-S-(CH_2)_2-O-[-R^2-O-]_m-(CH_2)_2-S-R^1]_n- \qquad (1)$$

en la que (i) cada R^1 se selecciona de manera independiente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10}, un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}, un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, un grupo heterocíclico, un grupo $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r$, y un grupo $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r$ en el que al menos una unidad $-CH_2$ está sustituida con un grupo metilo; (ii) cada R^2 se selecciona, de manera independiente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10}, un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}, un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, un grupo heterocíclico y un grupo $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r$; (iii) cada X se selecciona, de manera independiente, entre -O-, - S y un grupo $-NR^6$, en el que R^6 se selecciona entre hidrógeno y un grupo metilo; (iv) m varía de 0 a 50; (v) n es un número entero que varía de 1 a 60; (vi) p es un número entero que varía de 2 a 6; (vii) q es un número entero que varía de 1 a 5; y (viii) r es un entero que varía de 2 a 10; y (b) tiene al menos dos grupos, por molécula, que tienen la Fórmula (2):



(2)

donde R^3, R^4, y R^5 se seleccionan, de manera independiente, entre un grupo n-alquilo C_{1-6}, un grupo alquilo ramificado C_{3-6}, un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido y un grupo fenilo. En determinadas realizaciones, cada uno de R^3, Cada uno de R^4 y R^5 se selecciona independientemente entre un grupo alquilo C_1-C_6, un grupo fenilo, y un grupo cloroalquilo C_{1-6}. En determinadas realizaciones de Fórmula (2), cada uno de R^3, R^4, y R^5 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-6}, y en determinadas realizaciones, alquilo C_{1-3}. En determinadas realizaciones de Fórmula (2), cada uno de R^3, R^4, y R^5 es el mismo y es metilo, en determinadas realizaciones, etilo, y en determinadas realizaciones, propilo. En determinadas realizaciones de Fórmula (2), cada uno de R^3, R^4 y R^5 se seleccionan independientemente entre etilo, metilo, y propilo; y, en determinadas realizaciones, entre etilo y metilo. En determinadas realizaciones de Fórmula (2), el sustituyente se selecciona entre halógeno, -OH, y $-NH_2$.

En determinadas realizaciones donde R^1 y/o R^2 es un grupo heterocíclico, el grupo heterocíclico es un grupo heterocíclico de 5 miembros o un grupo heterocíclico de 6 miembros que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre -O-, -S, y -NR- en el que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_1-C_3.

En determinadas realizaciones, el polímero que contiene azufre terminado con trialquilsilano se selecciona entre un poliéter de Fórmula (3) terminado con trialquilsilano un aducto de poliéter de Fórmula (3a) terminado con trialquilsilano y una combinación de los mismos:

$$R^6-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-R^6 \qquad (3)$$

$$\{R^6-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V'-\}_zB \qquad (3a)$$

en el que:

cada R^1 se selecciona, de manera independiente, entre alcanodiilo C_{2-6}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, heterocicloalcanodiilo C_{5-8}, y

$$-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-;$$

en el que:

s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;
r es un número entero de 2 a 10;
cada R^3 se selecciona, de manera independiente, entre hidrógeno y metilo;

y
cada X se selecciona, de manera independiente, entre -O-, S y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{1-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, y

$$-[(-CHR^3-)s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-,$$

en el que s, c, r, R^3 y X son tal como se han definido anteriormente;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;
B representa un núcleo z-valente, un agente poolifuncionalizante terminado en alquenilo $B(-V)_z$ en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y
cada -V es un grupo que comprende un grupo alquenilo terminal; y
cada -V'- se deriva de la reacción de -V con un tiol; y

cada R^6 es, de manera independiente, un resto que comprende un grupo terminal de Fórmula (2) en el que R^3, R^4, y R^5 se seleccionan cada uno de manera independiente entre un grupo n-alquilo C_{1-6}, un grupo alquilo ramificado C_{3-6}, un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido y un grupo fenilo.

Se pueden usar diversos métodos para preparar politioéteres de Fórmula (1), Fórmula (3) y Fórmula (3a). En determinadas realizaciones, se puede preparar un politioéter funcionalizado con sililo de Fórmula (1), Fórmula (3), y Fórmula (3a), haciendo funcionar un poliéter funcionalizado con tiol con un halosilano. Los ejemplos de politioéteres con funcionalidad tiol adecuados, y los métodos para su producción, que son adecuados para su uso en los métodos divulgados el presente documento, se describen en la patente de Estados Unidos n.º 6.172.179 en la col. 2, línea 29, a la col. 4, línea 22; col. 6, línea 39, a la col. 10, línea 50; y col. 11, línea 65, a la col. 12, línea 22, cuyas partes citadas se incorporan a modo de referencia en el presente documento. Tales politioéteres funcionalizados con tiol pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos terminales, o polifuncionales, es decir, los polímeros ramificados tienen tres o más grupos terminales. Los politioéteres funcionalizados con tiol adecuados están disponibles en el mercado, por ejemplo, como Permapol® P3.1E de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

En determinadas realizaciones, los poliéteres funcionalizados con tiol incluyen aquellos de Fórmula (4):

$$HS-R^1-[-S-(CH_2)_2-O-[-R^2-O-]_m-(CH_2)_2-S-R^1]_n-SH \qquad (4)$$

en la que R^1, R^2, m, y n se definen como para la Fórmula (1). En determinadas realizaciones, R^1 en la Fórmula (3a) es $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$, donde p es 2, X es -O-, q es 2, r es 2, R^2 es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

Los politioéteres funcionalizados con tiol adecuados se pueden producir haciendo reaccionar un divinil éter o mezclas de divinil éteres con un exceso de ditiol o unas mezclas de ditioles. Por ejemplo, los ditioles adecuados para su uso en la preparación de dichos politioéteres funcionalizados con tiol incluyen aquellos que tienen la Fórmula (5):

$$HS-R^1-SH \qquad (5)$$

donde R^1 en la Fórmula (5) denota un grupo un grupo n-alcanodiilo C_{2-10}; un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, que puede tener uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo, y/o grupos alcoxi; un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}; un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}; un grupo $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r$, o un grupo $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r$ en el que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo, en el que p es un número entero que varía de 2 a 6, q es un número entero que varía de 1 a 5, r

es un entero que tiene un valor que varía de 2 a 10, y X incluye un heteroátomo, tal como -O-, -S- u otro radical de heteroátomo bivalente; un grupo amina secundario o terciario, es decir, -NR-, donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En determinadas realizaciones, X se selecciona ente -O- y -S-, y por tanto, R^1 en la Fórmula (5) es $-[(-CH_2-)_p-O-]_q-(CH_2)_r-$ o $-[(-CH_2-)_p-S-]_q-(CH_2)_r-$. En determinadas realizaciones, p y r son iguales, tales como en los casos en los que p y r son, ambos, dos.

Los ejemplos de ditioles adecuados incluyen, por ejemplo, 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodietilsulfuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxapentano y una combinación de cualquiera de los anteriores. Un politiol puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre un grupo alquilo inferior (por ejemplo, C_{1-6}), un grupo alcoxi inferior y un grupo hidroxilo. Los grupos colgantes alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, alquilo lineal C_{1-6}, alquilo ramificado C_{3-6}, ciclopentilo y ciclohexilo.

Otros ejemplos de ditioles adecuados incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (en la Fórmula (5), R^1 es $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$, en la que p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la Fórmula (5), R^1 es $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$, en la que p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la Fórmula (5), R^1 es $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$, en la que p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-). También resulta posible usar ditioles que incluyen tanto heteroátomos en la cadena principal de carbono como grupos alquilo colgantes, tales como grupos metilo. Tales compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS sustituido con metilo, tal como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$, $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ y DMDS sustituido con dimetilo, tal como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CHCH_3CH_2-SH$ y $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$.

Se pueden emplear si se desea dos o más ditioles diferentes de Fórmula (5).

Los divinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, divinil éteres de Fórmula (6):

$$CH_2=CH-O-(-R^2-O-)_m-CH=CH_2 \qquad (6)$$

donde R^2 en La Fórmula (6) se selecciona entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-6}, un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}, un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} y $-[(-CH_2-)_p-O-]_q-(-CH_2-)r-$, donde p es un número entero que varía de 2 a 6, q es un número entero seleccionado de 1 a 5 y r es un número entero que varía de 2 a 10. En determinadas realizaciones de un divinil éter de Fórmula (6), R^2 es un grupo n-alcanodiilo C_{2-6}, un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}, un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, y, en determinadas realizaciones, $-[(-CH_2-)_p-O-]_q-(-CH_2-)_r-$.

Los divinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, tales como de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, es decir, compuestos en los que m en la Fórmula (6) es un número entero que varía de 1 a 4. En determinadas realizaciones, m en la Fórmula (6) es un número entero que varía de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de divinil éter disponibles en el mercado que se caracterizan por un valor promedio no integral para el número de unidades de oxialcanodiilo por molécula. De este modo, m en la Fórmula (6) también puede adoptar valores numéricos racionales que varían de 0 a 10,0, tales como de 1,0 a 10,0, de 1,0 a 4,0 o de 2,0 a 4,0.

Los ejemplos de divinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, divinil éter, divinil éter de etilenglicol (EG-DVE) (R^2 en la Fórmula (6) es etanodiilo y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R^2 en la Fórmula (6) es butanodiilo y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R^2 en la Fórmula (6) es hexanodiilo y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R^2 en la Fórmula (6) es etanodiilo y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R^2 en la Fórmula (6) es etanodiilo y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R^2 en la Fórmula (6) es etanodiilo y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter; monómeros de trivinil éter, tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como pentaeritritol tetravinil éter; y combinaciones de dos o más de tales monómeros de polivinil éter. Un polivinil éter puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados de grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

En determinadas realizaciones, los divinil éteres en los que R^2 en la Fórmula (6) es alcanodiilo ramificado C_{3-6} se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de polihidroxi con acetileno. Los ejemplos de divinil éteres de este tipo incluyen compuestos en los que R^2 en la Fórmula (6) es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo, tal como $-CH(CH_3)-$ (por ejemplo, mezclas de Pluriol®, tales como divinil éter Pluriol® E-200 (BASF Corp., Parsippany, NJ), para las que R^2 en la Fórmula (6) es etanodiilo y m es 3,8) o un etanodiilo sustituido con alquilo (por ejemplo, $-CH_2CH(CH_3)-$, tal como mezclas poliméricas de DPE, que incluyen DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products, Wayne, NJ)).

Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en los que R^2 en la Fórmula (6) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, tales como aquellos que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

Se pueden usar dos o más tipos de monómeros de polivinil éter de Fórmula (6). De este modo, en determinadas realizaciones, dos politioles de Fórmula (5) y un monómero de polivinil éter de Fórmula (6), un politiol de Fórmula (5) y dos monómeros de polivinil éter de Fórmula (6), dos politioles de Fórmula (5) y dos monómeros de polivinil éter de Fórmula (6) y más de dos compuestos de una o ambas fórmulas, se pueden usar para producir varios politioéteres funcionalizados con tiol.

En determinadas realizaciones, un monómero de polivinil éter comprende del 20 a menos del 50 por ciento en moles de los reactivos usados para preparar un politioéter funcionalizado con tiol, y, en determinadas realizaciones, del 30 a menos del 50 por ciento en moles.

En determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, las cantidades relativas de ditioles y divinil éteres se seleccionan para producir grupos tiol terminales. De este modo, un ditiol que tiene la Fórmula (5) o una mezcla de al menos dos tioles diferentes que tienen la Fórmula (5) se hacen reaccionar con un divinil éter de Fórmula (6) o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes que tienen la Fórmula (6) en cantidades relativas tales que la relación molar de grupos tiol respecto a grupos vinilo es mayor de 1:1, tal como de 1,1 a 2,0:1,0.

La reacción entre compuestos de Fórmula (5) y Fórmula (6) puede catalizarse mediante un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos azo, por ejemplo, azobisnitrilos, tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoílo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno. La reacción también puede efectuarse por irradiación con luz ultravioleta con o sin un resto de fotoiniciación catiónica. También se pueden usar métodos de catálisis iónica, usando bases bien orgánicas o bien inorgánicas, por ejemplo, trietilamina, dando también resultado materiales útiles.

Los politioéteres funcionalizados con tiol adecuados para su uso en la preparación de politioéteres funcionalizados con sililo proporcionados por la presente divulgación se pueden preparar mediante la combinación de al menos un compuesto de Fórmula (5) y al menos un compuesto de Fórmula (6), seguida de la adición de un catalizador adecuado y la realización de la reacción a una temperatura de 30 °C a 120 °C, tal como de 70 °C a 90 °C, durante un tiempo de 2 a 24 horas, tal como de 2 a 6 horas.

Tal como se divulga en el presente documento, los politioéteres funcionalizados con tiol adecuados para su uso en la preparación de politioéteres proporcionados por la presente divulgación pueden ser también polifuncionales, es decir, pueden tener una funcionalidad promedio de más de 2,0. Los politioéteres funcionalizados con tiol polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos que tienen la estructura de Fórmula (7):

$$B(\text{-}A\text{-}SH)_z \qquad (7)$$

en la que: (i) A denota un compuesto de Fórmula (1), (ii) B denota un resto z-valente de un agente de polifuncionalización; y (iii) z tiene un valor promedio de más de 2,0 y, en determinadas realizaciones, un valor entre 2 y 3, un valor entre 2 y 4, un valor entre 3 y 6 y, en determinadas realizaciones, es un número entero de entre 3 a 6.

Los agentes de polifuncionalización adecuados para su uso en la preparación de dichos polímeros funcionalizados con tiol polifuncionales incluyen agentes de trifuncionalización, es decir, compuestos en los que z es 3. Los agentes de trifuncionalización adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanotritiol, tritioles que contienen isocianurato y combinaciones de los mismos, tal como se divulga en la publicación de Estados Unidos n.º 2010/0010133 en los párrafos [0102]-[0105], cuya parte citada se incorpora a modo de referencia en el presente documento.

Como resultado, los politioéteres funcionalizados con tiol adecuados para su uso en las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación pueden tener un amplio intervalo de funcionalidad promedia. Por ejemplo, los agentes de trifuncionalización pueden proporcionar funcionalidades promedio de 2,05 a 3,0, tales como de 2,1 a 2,8. Se pueden conseguir intervalos más amplios de funcionalidad promedio usando agentes de polifuncionalización tetrafuncionales o de funcionalidad más alta. La funcionalidad también puede verse afectada por factores, tales como la estequiometría, tal como entenderán aquellos expertos en la materia.

Los politioéteres funcionalizados con tiol proporcionados por la presente divulgación que tienen una funcionalidad mayor de 2,0 se pueden preparar de una manera similar a los politioéteres funcionalizados con tiol difuncionales descritos en el presente documento. En determinadas realizaciones, dichos politioéteres se pueden preparar mediante la combinación de (i) uno o más ditioles descritos en el presente documento, con (ii) uno o más divinil éteres descritos en el presente documento y (iii) uno o más agentes de polifuncionalización. A continuación, se puede hacer reaccionar la mezcla, opcionalmente, en presencia de un catalizador adecuado como se describe en el presente documento, para proporcionar un politioéter funcionalizado con tiol promedio que tenga una funcionalidad mayor de 2,0, por ejemplo, de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 3,0, de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 2,8 y, en determinadas realizaciones, de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 2,6.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter seleccionado de un

politioéter de Fórmula (8), un politioéter de Fórmula (8a) y una combinación de los mismos:

$$HS\text{-}R^1\text{-}[\text{-}S\text{-}(CH_2)_p\text{-}O\text{-}(R^2\text{-}O)_m\text{-}(CH_2)2\text{-}S\text{-}R^1\text{-}]_n\text{-}SH \qquad (8)$$

$$\{HS\text{-}R^1\text{-}[\text{-}S\text{-}(CH_2)_p\text{-}O\text{-}(R^2\text{-}O)_m\text{-}(CH_2)_2\text{-}S\text{-}R^1\text{-}]_n\text{-}S\text{-}V'\text{-}\}_zB \qquad (8a)$$

en la que:

cada R^1 se selecciona, de manera independiente, entre alcanodiilo C_{2-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, heterocicloalcanodiilo C_{5-8}, y

$$\text{-}[(\text{-}CHR^3\text{-})_s\text{-}X\text{-}]_q\text{-}(\text{-}CHR^3\text{-})_r\text{-},$$

en la que:

s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;
r es un número entero de 2 a 10;
cada R^3 se selecciona, de manera independiente, entre hidrógeno y metilo;
y
cada X se selecciona, de manera independiente, entre -O-, S y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{1-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, y

$$\text{-}[(\text{-}CHR^3\text{-})_s\text{-}X\text{-}]_q\text{-}(\text{-}CHR^3\text{-})_r\text{-},$$

en el que s, c, r, R^3 y X son tal como se han definido anteriormente;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;
B representa un núcleo z-valente, un agente poolifuncionalizante terminado en alquenilo $B(\text{-}V)_z$ en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y
cada -V es un grupo que comprende un grupo alquenilo terminal; y
cada -V'- se obtiene de la reacción de -V con un tiol.

En determinadas realizaciones, R^1 en la Fórmula (8) y en la Fórmula (8a) es $\text{-}[(\text{-}CH_2\text{-})_p\text{-}X\text{-}]_q\text{-}(CH_2)_r\text{-}$, donde p es 2, X es -O-, q es 2, r es 2, R^2 es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

En determinadas realizaciones de Fórmula (8) y de Fórmula (8a), R^1 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} y $\text{-}[\text{-}(CHR^3)_s\text{-}X\text{-}]_q\text{-}(CHR^3)_r\text{-}$.

En determinadas realizaciones de Fórmula (8) y de Fórmula (8a), R^1 es $\text{-}[\text{-}(CHR^3)_s\text{-}X\text{-}]_q\text{-}(CHR^3)_r\text{-}$ y, en determinadas realizaciones, X es -O- y, en determinadas realizaciones, X es -S-.

En determinadas realizaciones de Fórmula (8) y de Fórmula (8a), en las que R^1 es $\text{-}[\text{-}(CHR^3)_s\text{-}X\text{-}]_q\text{-}(CHR^3)_r\text{-}$, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; en determinadas realizaciones, p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-; y, en determinadas realizaciones, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-.

En determinadas realizaciones de Fórmula (8) y de Fórmula (8a), en las que R^1 es $\text{-}[\text{-}(CHR^3)_s\text{-}X\text{-}]q\text{-}(CHR^3)_r\text{-}$, cada R^3 es hidrógeno y, en determinadas realizaciones, al menos un R^3 es metilo.

En determinadas realizaciones de los compuestos de Fórmula (8) y Fórmula (8a), cada R^1 es igual y, en determinadas realizaciones, al menos un R^1 es diferente.

En determinadas realizaciones, los politioéteres con funcionalidad tiol proporcionados por la presente divulgación están esencialmente libres, o libres, de enlaces sulfona, éster y/o disulfuro. Como se usa en el presente documento, "esencialmente exento de enlaces sulfona, éster y/o disulfuro" significa que menos del 2 por ciento en moles de los enlaces en el polímero funcionalizado con tiol son enlaces de sulfona, éster y/o disulfuro. Como resultado, en determinadas realizaciones, los politioéteres funcionalizados con sililo resultantes también están esencialmente libres, o exentos, de enlaces sulfona, éster, y/o disulfuro.

Los politioéteres funcionalizados con sililo de la presente divulgación pueden prepararse haciendo reaccionar cualquiera de los politioéteres funcionalizados con tiol divulgados en el presente documento con un halosilano

expresado por la fórmula general $(R^3)(R^4)R^5SiX$, en la que X representa un átomo de halógeno tal como Cl, Br, o I, y R^3, R^4, y R^5 se seleccionan cada uno de manera independiente entre un grupo n-alquilo C_{1-6}, un grupo alquilo ramificado C_{3-6}, un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido y un grupo fenilo. En determinadas realizaciones de fórmula $(R^3)(R^4)R^5SiX$, cada uno de R^3, R^4, y R^5 es el mismo y es metilo, en determinadas realizaciones, etilo, y en determinadas realizaciones, propilo. En determinadas realizaciones de fórmula $(R^3)(R^4)R^5SiX$, cada uno de R^3, R^4 y R^5 se seleccionan independientemente entre etilo, metilo, y propilo; y, en determinadas realizaciones, entre etilo y metilo. En determinadas realizaciones de fórmula $(R^3)(R^4)R^5SiX$, X es Cl, en determinadas realizaciones, Br, y, en determinadas realizaciones, X es I.

Los ejemplos de halosilanos adecuados incluyen trimetilclorosilano, trietilclorosilano, tripropilclorosilano, tributilclorosilano, trimetilbromosilano, trietilbromosilano, triisopropilbromosilano, tributilbromosilano, trimetilyodosilano, trietilyodosilano, tripropilyodosilano, tributilyodosilano, trimetilfluorosilano, trietilfluorosilano, tripropilfluorosilano, tributilfluorosilano, dimetilfenilclorosilano, clorometildimetilclorosilano, y las combinaciones de cualquiera de los anteriores.

En determinadas realizaciones, Se puede hacer reaccionar un halosilano con un politioéter y/o polisulfuro funcionalizado con tiol en una cantidad suficiente para proporcionar un politioéter y/o polisulfuro funcionalizado con sililo que comprende al menos dos grupos que tienen la Fórmula (2). En determinadas realizaciones, la relación molar de halosilanos con respecto a los grupos tiol es de aproximadamente 1:1, tal como de 1,05 a 2,5:1, de 1,05 a 2,0:1, de 1,5 a 3,0:1, de 2 a 3,5:1 y, en determinadas realizaciones, de 2,5 a 3,5:1.

Los politioéteres proporcionados por la presente divulgación pueden prepararse combinando uno o más politioéteres funcionalizados con tiol y uno o más halosilanos, opcionalmente en presencia de un disolvente, tal como tolueno, y/o un agente para neutralizar la reacción ácida del halógeno por producto (tal como una alquilamina terciaria, incluyendo aquellas de acuerdo con la fórmula R3N, en la que cada R puede ser igual o diferente y es alquilo C_{1-6}), y llevar a cabo la reacción a una temperatura de 25 °C a 120 °C durante un tiempo de 2 a 24 horas. En determinadas realizaciones, la reacción puede llevarse a cabo a una temperatura de 70 °C a 90 °C durante un tiempo de 2 a 6 horas. Los Ejemplos en el presente documento son ilustrativos de los métodos adecuados para llevar a cabo la presente reacción.

Como resultado, determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se dirigen a los métodos para preparar un politioéter funcionalizado con sililo. Determinados métodos comprenden hacer reaccionar un politioéter funcionalizado con tiol que incluye politioéteres funcionalizados con tiol proporcionados por la presente divulgación, con halosilano. En estos métodos, un politioéter funcionalizado con tiol comprende una estructura que tiene la Fórmula (1):

$$-R^1-[-S-(CH_2)_2-O-[-R^2-O-]_m-(CH_2)2-S-R^1]_n- \qquad (1)$$

en la que (i) cada R^1 se selecciona de manera independiente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10}, un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}, un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, un grupo heterocíclico, un grupo $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r$, y un grupo $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r$ en el que al menos una unidad $-CH_2$ está sustituida con un grupo metilo; (ii) cada R^2 se selecciona, de manera independiente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10}, un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}, un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, un grupo heterocíclico y un grupo $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$; (iii) cada X se selecciona, de manera independiente, entre -O-, - S y un grupo $-NR^6$, en el que R^6 se selecciona entre hidrógeno y un grupo metilo; (iv) m varía de 0 a 50; (v) n es un número entero que varía de 1 a 60; (vi) p es un número entero que varía de 2 a 6; (vii) q es un número entero que varía de 1 a 5; y (viii) r es un número entero que varía de 2 a 10.

En determinadas realizaciones, un politioéter terminado con trialquilsilano comprende el producto de reacción de los reactivos que comprenden:

(a) un politioéter terminado en trialquilsilano procedente de un politioéter terminado con tiol de Fórmula (8) un politioéter terminado con tiol de Fórmula (8a) terminado con trialquilsilano y una combinación de los mismos:

$$HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-SH \qquad (8)$$

$$\{HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)2-S-R^1-]_n-S-V'-\}_zB \qquad (8a)$$

en la que:

cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, heterocicloalcanodiilo C_{5-8}, y

$$-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-;$$

en el que:

s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;
r es un número entero de 2 a 10;
cada R^3 se selecciona, de manera independiente, entre hidrógeno y metilo;

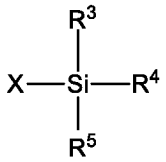
y
cada X se selecciona, de manera independiente, entre -O-, S y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{1-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, y

$$-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)r-,$$

en el que s, c, r, R^3 y X son tal como se han definido anteriormente;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;
B representa un núcleo z-valente, un agente poolifuncionalizante terminado en alquenilo $B(-V)_z$ en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y
cada -V es un grupo que comprende un grupo alquenilo terminal; y
cada -V'- se deriva de la reacción de -V con un tiol; y

(b) un halosilano de Fórmula (9):



(9)

en el que:

X es halógeno; y
R^3, R^4, y R^5 se seleccionan cada uno de manera independiente entre un grupo n-alquilo C_{1-6}, un grupo alquilo ramificado C_{3-6}, un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido y un grupo fenilo.

En determinadas realizaciones de los compuestos de Fórmula (8) y Fórmula (8a), z es 3 y el agente de polifuncionalización es un agente trifuncionalizante.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre se termina en tiol. Se divulgan ejemplos de politioéteres funcionalizados con tiol, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 6.172.179. En determinadas realizaciones, un politioéter funcionalizado con tiol comprende Permapol® P3.1E, disponible de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro, que puede hacerse reaccionar con un trialquilsilano para proporcionar un polisulfuro terminado con trialquilsilano. Como se usa en el presente documento, un polisulfuro se refiere a un polímero que contiene uno o más enlaces de disulfuro, es decir, enlaces -[S-S]-, en la cadena principal de polímero y/o en posiciones colgantes en la cadena de polímero. Con frecuencia, el polímero de polisulfuro tendrá dos o más enlaces de azufre-azufre. Los polisulfuros adecuados están comercialmente disponibles de Akzo Nobel con el nombre Thioplast®. Los productos Thioplast® están disponibles en un amplio intervalo de pesos moleculares que varían, por ejemplo, de menos de 1.100 a más de 8.000, siendo el peso molecular el peso molecular promedio en gramos por mol. En algunos casos, el polisulfuro tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 4.000. La densidad de reticulación de estos productos también varía, dependiendo de la cantidad de agente de reticulación usado. El contenido de -SH, es decir, el contenido de tiol o mercaptano, de estos productos también puede variar. El contenido de mercaptano y el peso molecular del polisulfuro pueden afectar a la velocidad de curado del polímero, aumentando la velocidad de curado con el peso molecular.

En determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, además de, o en lugar de, un polisulfuro, la composición comprende: (a) del 90 por ciento en moles al 25 por ciento en moles de polímero de disulfuro terminado en mercaptano de Fórmula $HS(RSS)_mR-SH$; y (b) del 10 por ciento en moles al 75 por ciento en moles de polímero de polisulfuro terminado en dietil formal mercaptano de Fórmula $HS(RSS)_nR-SH$, en la que R es $-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$; R es un elemento divalente seleccionado entre alquilo de 2 a 12 átomos de carbono, alquil tioéter de 4

a 20 átomos de carbono, alquil éter de 4 a 20 átomos de carbono y un átomo de oxígeno, alquil éter de 4 a 20 átomos de carbono y de 2 a 4 átomos de oxígeno, cada uno de los que se separa del otro mediante al menos 2 átomos de carbono, alicíclico de 6 a 12 átomos de carbono y alquilo inferior aromático; y el valor de m y n es tal que el polímero de polisulfuro terminado en dietil formal mercaptano y el polímero de disulfuro terminado en mercaptano tienen un peso molecular promedio de 1.000 Daltons a 4.000 Daltons, tal como de 1.000 Daltons a 2.500 Daltons. Dichas mezclas poliméricas se describen en la patente estadounidense n.º 4.623.711 en la col. 4, línea 18, a la col. 8, línea 35, cuya parte citada se incorpora por referencia en el presente documento. En algunos casos, R en la Fórmula anterior es $-CH_2-CH_2-$; $-C_2H_4-O-C_2H_4-$; $-C_2H_4-S-C_2H_4-$; $-C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_2H_4-$; o $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$.

Se divulgan polisulfuros terminados con trialquilsilano y su preparación, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos n.º 4.902.736. En determinadas realizaciones, un polisulfuro comprende un polisulfuro terminado con tiol tal como aquellos comercialmente disponibles de Akzo Noble con el nombre Thioplast® y de Toray con el nombre Thiokol®-LP.

Los grupos tioles terminales de un polisulfuro terminado con tiol pueden convertirse en grupos trialquilsilano, por ejemplo, el polisulfuro terminado con tiol con halosilano, tal como un halosilano de Fórmula (9) en presencia de un catalizador básico que incluye un catalizador de amina tal como trietilamina. Los ejemplos de halogenosilanos adecuados incluyen trimetilclorosilano, trimetilbromosilano, trimetilyodosilano, dimetilfenilclorosilano, y clorometildimetilclorosilano. Los grupos tiol pueden convertirse también en grupos trialquilsilano haciendo reaccionar un polisulfuro terminado con tiol con una acetoamida o urea adecuada tal como N,O-bis(trimetilsilil)acetoamida o N,N'-bis(trimetilsilil)urea. Otro método incluye hacer reaccionar un polisulfuro terminado con tiol con un silazano tal como hexametildisilazano en presencia de un catalizador adecuado tal como imidazol o sacarina.

Agente de curación

Los agentes de curación útiles en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen aquellos que son reactivos con los grupos terminales sin bloquear del polímero que contiene azufre. En determinadas realizaciones, los grupos reactivos del polímero que contiene azufre sin bloquear son grupos tioles, y los agentes de curación pueden ser los agentes de curación de epoxi y/o los aceptores de Michael. En determinadas realizaciones, un agente de curación se selecciona entre un poliepóxido, un compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael terminales y una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, un agente de curación comprende un agente de curación de epoxi tal como un poliepóxido, por ejemplo, un epóxido que tiene dos o más grupos epoxi. Los agentes de curación de epoxi útiles en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen, por ejemplo, resinas de poliepóxido, tales como diepóxido de hidantoína, diglicidil éter de bisfenol-A, diglicidil éter de bisfenol-F, Epóxidos de tipo Novolac, y cualquiera de las resinas insaturadas epoxidadas. En determinadas realizaciones, un agente de curación es un agente de curación aceptor de Michael. los agentes de curación aceptores de Michael incluyen, por ejemplo, los compuestos que tienen al menos dos grupos aceptores de Michael terminales.

En determinadas realizaciones, un agente de curación aceptor de Michael comprende al menos dos grupos aceptores de Michael tales como, por ejemplo, vinil cetonas, vinil sulfonas, quinonas, compuestos vinil sulfónicos, enaminas, cetiminas, aldiminas y oxazolidinas.

En determinadas realizaciones, un aceptor de Michael comprende una vinil sulfona que incluye una mezcla de diferentes tipos de vinil sulfonas y/o que tiene diferentes funcionalidades de grupos aceptores de Michael. En realizaciones en las que el aceptor de Michael comprende una mezcla de vinil sulfonas que tienen diferentes funcionalidades, la funcionalidad promedio de la mezcla de vinil sulfonas puede ser de 2 a 6, y en determinadas realizaciones, de 2 a 3.

En determinadas realizaciones, el grupo aceptor de Michael se selecciona de una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldimina y una oxazolidina. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael es una vinil cetona y, en determinadas realizaciones, una vinil sulfona, tal como divinil sulfona. En determinadas realizaciones, un aceptor de Michael es una divinil sulfona.

Se conocen bien en la técnica los grupos aceptores de Michael. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael comprende un alqueno activado, tal como un grupo alquenilo próximo a un grupo de extracción de electrones tal como una enona, nitro, halo, nitrilo, carbonilo o nitro. En determinadas realizaciones, el grupo aceptor de Michael se selecciona de una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldimina y una oxazolidina. En determinadas realizaciones, cada uno de los grupos aceptores de Michael puede ser igual y, en determinadas realizaciones, al menos algunos de los grupos aceptores de Michael son diferentes.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un polímero que contiene azufre y un agente de curación aceptor de Michael. Un polímero que contiene azufre puede ser un politioéter y/o una combinación de politioéteres que tienen grupos terminales reactivos con el aceptor de Michael, o un polisulfuro o combinación de polisulfuros que tienen grupos terminales reactivos con el aceptor de

Michael. En dichas realizaciones, un aceptor de Michael será polifuncional y tendrá grupos aceptores de Michael reactivos con los grupos terminales del polímero que contiene azufre.

El aceptor de Michael polifuncional puede tener una funcionalidad promedia de aceptor de Michael de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3 y, en determinadas realizaciones, de 2,05 a 2,5. En determinadas realizaciones, el aceptor de Michael polifuncional es difuncional, tales como, divinil cetona y divinil sulfona. Se puede preparar un aceptor de Michael que tenga una funcionalidad mayor de dos mediante la reacción de un compuesto que tenga un grupo aceptor de Michael y un grupo reactivo con grupos terminales de un agente de polifuncionalización, tal como los divulgados en el presente documento, utilizando el agente de polifuncionalización condiciones de reacción adecuadas.

En determinadas realizaciones donde se usa un aceptor de Michael como agente de curación, el peso molecular del aceptor de Michael es menor de 600 Daltons, menor de 400 Daltons y, en determinadas realizaciones, menor de 200 Daltons.

En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael se deriva de una vinil sulfona y tiene la estructura de Fórmula (10):

$$-CH_2-C(R^4)2-S(O)2-C(R^4)=CH_2 \qquad (10)$$

en la que cada R^4 se selecciona independientemente entre hidrógeno, flúor, y alquilo C_{1-3}. En determinadas realizaciones, cada R^4 es hidrógeno.

En determinadas realizaciones, un agente de curación aceptor de Michael comprende un aducto aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael comprende un polímero que contiene azufre, tal como un polímero que contiene azufre divulgado en el presente documento, que tiene grupos aceptores de Michael terminales.

En determinadas realizaciones, en las que el aducto que contiene azufre comprende un aducto de politioéter, el aducto de politioéter se selecciona de un aducto de politioéter de Fórmula (11), un aducto de politioéter de Fórmula (11a) y una combinación de los mismos:

$$R^7-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-R^7 \qquad (11)$$

$$\{R^7-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V-\}_zB \qquad (11a)$$

en el que:

cada R^1 se selecciona, de manera independiente, entre alcanodiilo C_{2-10}, alcanodiilo C_{2-10} sustituido en el que los grupos sustituyentes se seleccionan entre alquilo C_{1-3}, alcoxi C_{1-3}, cicloalquilo C_{6-8}, alcanocicloalquilo C_{6-10}, y heterocicloalquilo C_{5-8}, y

$$-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-,$$

en el que:

s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;
r es un número entero de 2 a 10;
cada R^3 se selecciona, de manera independiente, entre hidrógeno y metilo; y
cada X se selecciona, de manera independiente, entre -O-, S y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{1-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, y

$$-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-,$$

en el que s, c, r, R^3 y X son tal como se han definido anteriormente;
m es un número entero de 0 a 50; n es un número entero de 1 a 60; p es un número entero de 2 a 6;
B representa un núcleo z-valente, un agente poolifuncionalizante terminado en alquenilo $B(-V)_z$ en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y
cada -V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal; y
cada -V'- se deriva de la reacción de -V con un tiol; y

cada R^7 es, de manera independiente, un resto que comprende un grupo aceptor de Michael terminal.

En determinadas realizaciones de los compuestos de Fórmula (11) y Fórmula (11a), cada R^7 se selecciona de manera independiente entre una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina y una aldimina, y una oxazolidina. En determinadas realizaciones, cada uno de los grupos aceptores de Michael puede ser igual y, en determinadas realizaciones, al menos uno de los grupos aceptores de Michael son diferentes.

En determinadas realizaciones de los compuestos de Fórmula (11) y Fórmula (11a), cada R^7 se deriva, de manera independiente, de una vinil sulfona y tiene la estructura de Fórmula (10):

$$-CH_2-C(R^4)_2-S(O)_2-C(R^4)=CH_2 \qquad (10)$$

donde cada R^4 se selecciona independientemente entre hidrógeno, flúor, y alquilo C_{1-3}. En determinadas realizaciones de los compuestos de Fórmula (11) y Fórmula (11a), donde cada R^4 en un resto de Fórmula (10) es hidrógeno.

En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael comprende un aducto aceptor de Michael de Permapol® 3.1E (PRC-DeSoto International, Inc.).

Los aductos de polímeros que contienen azufre que comprenden grupos aceptores de Michael terminales se divulgan en la solicitud de Estados Unidos n.º 13/529.237, titulada “Michael Addition Curing Chemistries For Sulfur-Containing Polymer Compositions”, presentada conjuntamente con la presente, que se incorpora en el presente documento a modo de referencia.

En determinadas realizaciones, un agente de curación es un aducto que comprende un polímero que contiene azufre y dos o más grupos que son reactivos con los grupos sin bloquear del polímero que contiene azufre. En determinadas realizaciones, el agente de curación aducto puede por sí mismo contener grupos reactivos bloqueados.

Epoxi y aceptor de Michael

En determinadas realizaciones, un agente de curación comprende una combinación de agentes de curación aceptores de Michael y poliepoxis, incluyendo cualquiera de los divulgados en el presente documento.

En determinadas realizaciones, una composición contiene del 90 % al 150 % de la cantidad estequiométrica, tal como del 95 % al 125 % de la cantidad estequiométrica, del(de los) agente(s) de curación(ones).

Catalizador bloqueado

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un catalizador básico bloqueado que puede desbloquearse en presencia de humedad y que es adecuados para el uso en reacciones entre un agente de curación proporcionado por la presente divulgación y los grupos desbloqueados de un polímero que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación. En determinadas realizaciones, el catalizador acelera la reacción entre un poliepoxi y/o un agente de curación aceptor de Michael y grupos tioles reactivos de un polímero que contiene azufre. En determinadas realizaciones, un catalizador es un catalizador ácido bloqueado, tal como un catalizador de amina bloqueado. Los ejemplos de catalizadores de amina bloqueados incluyen cetimina, enamina, oxazolidina, aldimina e imidazolidina.

Realización específica

En determinadas realizaciones, una composición de una pieza adecuada para el uso como un sellante para la industria aeroespacial comprende un politioéter terminado con trialquilsilano, un agente de curación aceptor de Michael, y un catalizador de amina bloqueado. En determinadas realizaciones, una composición de una pieza adecuada para el uso como un sellante para la industria aeroespacial comprende un politioéter terminado con trialquilsilano, un agente de curación epoxi sin bloquear, y un catalizador de amina bloqueado.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre terminado con trialquilsilano se selecciona entre un poliéter terminado con trialquilsilano de Fórmula (3) un aducto de politioéter terminado con trialquilsilano de Fórmula (3a) y una combinación de los mismos; un agente de curación es una divinil sulfona; y el catalizador de amina bloqueado es cetimina.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son curables tras la exposición al aire ambiente. Tras la exposición a la humedad del aire, el grupo sililo del polímero que contiene azufre terminado con trialquilsilano se hidroliza y se convierte por tanto en, por ejemplo, un grupo tiol. Los grupos tiol resultantes pueden curarse en presencia de un agente de curación. También, tras la exposición a la humedad del aire, el grupo bloqueante del catalizador básico bloqueado se desbloquea para proporcionar un catalizador de amina activo. La amina activa acelera la reacción del polímero que contiene azufre sin bloquear y del agente de curación sin bloquear.

Agente y catalizador de curación aceptores de Michael

En determinadas realizaciones, una composición curable por humedad comprende (a) un polímero que contiene azufre terminado con trialquilsilano; (b) un agente de curación aceptor de Michael; y (c) un catalizador básico. Dichas composiciones pueden comprender cualquiera de los polímeros que contiene azufre terminados con trialquilsilano proporcionados por la presente divulgación y cualquiera de los agentes de curación aceptores de Michael divulgados en el presente documento. En dichas realizaciones, un catalizador básico puede ser un catalizador básico sin bloquear. Los ejemplos de catalizadores sin bloquear adecuados incluyen catalizadores de amina, catalizadores organometálicos, y catalizadores ácidos. Los ejemplos de catalizadores de amina adecuados incluyen, por ejemplo, trietilendiamina (1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, DABCO), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, trietilamina, 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undeceno-7 (DBU), pentametildietilentriamina (PMDETA), bencildimetilamina (BDMA), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter y N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina. Los ejemplos de catalizadores organometálicos adecuados incluyen, por ejemplo, mercurio, plomo, estaño (dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, dioctilestaño mercaptida), y bismuto (octanoato de bismuto). En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un catalizador de ácido carboxílico tal como, por ejemplo, ácido fórmico (ácido metanoico), ácido acético (ácido etanoico), ácido propiónico (ácido propanoico), ácido butírico (ácido butanoico), ácido valérico (ácido pentanoico), ácido caproico (ácido hexanoico), ácido enántico (ácido heptanoico), ácido caprílico (ácido octanoico), ácido pelargónico (ácido nonanoico), ácido cáprico (ácido decanoico), o una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden ácido pelargónico.

Sellantes

Los polímeros que contienen azufre funcionalizados con sililo mediante la presente divulgación son útiles en composiciones, tales como revestimientos y composiciones sellantes, incluyendo aquellos que se pueden emplear como sellantes para la industria aeroespacial y como revestimientos para tanques de combustible. Como resultado, determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se dirigen a composiciones, tales como composiciones de una pieza, que incluyen un poliéter funcionalizado con sililo, un agente de curación, y un catalizador básico. En estas composiciones de una pieza, un poliéter funcionalizado con sililo y un agente de curación, opcionalmente en combinación con otros componentes de la composición, se combinan y empaquetan en un único recipiente sellado contra la humedad para evitar sustancialmente la curación antes del uso. Las composiciones son estables en condiciones sustancialmente exentas de humedad y a temperaturas ambiente. Como se usa en el presente documento, "exento de humedad" y "sustancialmente exento de humedad" significa que, aunque una composición puede contener algo de humedad, la cantidad de humedad no es suficiente para efectuar sustancialmente la curación de la composición. Cuando se expone una composición a una humedad suficiente, la curación de la composición se promueve para formar un sellante útil en muchas aplicaciones, incluyendo, por ejemplo, aplicaciones aeroespaciales y similares.

En determinadas realizaciones, dichas composiciones pueden comprender otros polímeros funcionalizados con sililo además de los politioéteres funcionalizados con sililo descritos anteriormente. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender un polisulfuro funcionalizado con sililo, tal como, por ejemplo, un polisulfuro funcionalizado con sililo derivado de un polisulfuro del tipo descrito en la patente de Estados Unidos n.º 7.786.226 en la col. 1, línea 57, a la col. 2, línea 18, cuya parte citada se incorpora a modo de referencia en el presente documento. En determinadas realizaciones, dichas composiciones pueden comprender además un polímero funcionalizado con sililo derivado de un polímero de polisulfuro funcionalizado con mercaptano de la fórmula $HS(RSS)_nRSH$, en la que R es $-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$ y n es tal que el peso molecular del polímero es de 1.000 a 4.000, tal como de 1.000 a 2.500, tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.623.711 en la col. 4, línea 18, a la col. 8, línea 35, cuya parte citada se incorpora a modo de referencia en el presente documento. Dichos polímeros funcionalizados con tiol pueden prepararse funcionalizados con sililo mediante la reacción con un halosilano, como se describe en el presente documento con respecto a los politioéteres funcionalizados con sililo.

En determinadas realizaciones, el polímero que contiene azufre funcionalizados con sililo proporcionado por la presente divulgación puede estar presente en una composición en una cantidad de 30 % en peso a 90 % en peso, tal como de 40 % en peso a 80 % en peso, o, en determinadas realizaciones, de 45 % en peso al 75 % en peso, basado en el peso total de todos los componentes no volátiles de la composición.

En determinadas realizaciones, un agente de curación comprende de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 % en peso de la composición, de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 8 % en peso, de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 6 % en peso y, en determinadas realizaciones, de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 4 % en peso de la composición, donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos en seco de la composición.

En determinadas realizaciones, las composiciones pueden comprender uno o más promotores de la adhesión adicionales. Uno o más promotores de la adhesión adicionales pueden estar presentes en una cantidad del 0,1 % en

peso al 15 % en peso de una composición, menor del 5 % en peso, menor del 2 % en peso y, en determinadas realizaciones, menor del 1 % en peso, basándose en el peso seco total de la composición. Los ejemplos de promotores de la adhesión incluyen compuestos fenólicos, tales como la resina fenólica Methylon®, y organosilanos, tales como silanos funcionalizados con epoxi, mercapto o amino, tales como Silquest® A-187 y Silquest® A-1100. Otros promotores de la adhesión útiles son conocidos en la técnica. Las composiciones pueden comprender un promotor de la adhesión que contiene azufre como se divulga en la solicitud de Estados Unidos n.º 13/940.813, titulada "Copolymerizable Sulfur-Containing Adhesion Promoters and Compositions Thereof", presentada conjuntamente con la presente, que se incorpora en el presente documento a modo de referencia.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más tipos diferentes de carga. Las cargas adecuadas incluyen aquellas comúnmente conocidas en la técnica, incluyendo cargas inorgánicas, tales como negro carbón y carbonato de calcio ($CaCO_3$), y cargas ligeras. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, aquellas descritas en la patente estadounidense n.º 6.525.168. En determinadas realizaciones, una composición incluye del 5 % en peso al 60 % en peso de la carga o una combinación de cargas, del 10 % en peso al 50 % en peso y, en determinadas realizaciones, del 20 % en peso al 40 % en peso, basándose en el peso seco total de la composición. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir, además, uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, aceleradores, retardantes de llama, promotores de la adhesión, disolventes, agentes enmascarantes o una combinación de cualquiera de los anteriores. Tal como puede apreciarse, las cargas y los aditivos empleados en una composición se pueden seleccionar para que sean compatibles entre sí, así como también el componente polimérico, el agente de curación y/o el catalizador.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden una carga. Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen negro carbón, carbonato de calcio, sílice, polvos de polímeros y una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, una o más cargas están presentes en una composición en una cantidad que varía de aproximadamente el 5 % al 60 % en peso, de aproximadamente el 10 % al 60 % en peso, del 20 % al 60 % en peso, y en determinadas realizaciones, de aproximadamente el 30 % al 60 % en peso, basado en el peso total de la composición.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga de baja densidad. Como se usa en el presente documento, la baja densidad, cuando se usa con referencia a tales partículas, significa que las partículas tienen un peso específico de no más de 0,7, en determinadas realizaciones, no más de 0,25 y, en determinadas realizaciones, no más de 0,1. Las partículas de carga ligera adecuadas, a menudo pertenecen a dos categorías: microesferas y partículas amorfas. El peso específico de las microesferas puede variar de 0,1 a 0,7 e incluyen, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliacrilatos y poliolefinas y microesferas de sílice que tienen tamaños de partícula que varían de 5 a 100 micrómetros y un peso específico de 0,25 (Eccospheres®). Otros ejemplos incluyen microesferas de alúmina/sílice que tienen tamaños de partícula en el intervalo de 5 a 300 micrómetros y un peso específico de 0,7 (Fillite®), microesferas de silicato de aluminio que tienen un peso específico de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,7 (Z-Light®), microesferas de copolímero de polivinilideno revestido de carbonato de calcio que tienen un peso específico de 0,13 (Dualite® 6001AE) y microesferas de copolímero de acrilonitrilo revestido de carbonato de calcio, tales como Dualite® E135, que tienen un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 40 µm y una densidad de 0,135 g/cc (Henkel). Las cargas adecuadas para disminuir el peso específico de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas, tales como microesferas Expancel® (disponibles a través de AkzoNobel), o microesferas de polímero de baja densidad Dualite® (disponibles a través de Henkel). En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen las partículas de carga ligera que comprenden una superficie exterior revestida de un revestimiento delgado, tales como aquellas descritas en la publicación estadounidense n.º 2010/0041839 en los párrafos [0016]-[0052], cuya parte citada se incorpora a modo de referencia en el presente documento.

En determinadas realizaciones, una carga de baja densidad comprende menos del 2 % en peso de una composición, menos del 1,5 % en peso, menos del 1,0 % en peso, menos del 0,8 % en peso, menos del 0,75 % en peso, menos del 0,7 % en peso y, en determinadas realizaciones, menos del 0,5 % en peso de una composición, donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos en seco de la composición.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden al menos una carga que es eficaz para reducir el peso específico de la composición. En determinadas realizaciones, el peso específico de una composición es de 0,8 a 1, de 0,7 a 0,9, de 0,75 a 0,85 y, en determinadas realizaciones, es de 0,8. En determinadas realizaciones, el peso específico de una composición es menor de aproximadamente 0,9, menor de aproximadamente 0,8, menor de aproximadamente 0,75, menor de aproximadamente 0,7, menor de aproximadamente 0,65, menor de aproximadamente 0,6 y, en determinadas realizaciones, menor de aproximadamente 0,55.

Una composición también puede incluir cualquier número de aditivos, según se desee. Los ejemplos de aditivos adecuados incluyen plastificantes, pigmentos, tensioactivos, promotores de la adhesión, agentes tixotrópicos, retardantes de llama, agentes de enmascaramiento y aceleradores (tales como aminas, incluyendo 1,4-diaza-biciclo[2.2.2] octano), y las combinaciones de cualquiera de los anteriores. Cuando se usan, los aditivos pueden

estar presentes en una composición en una cantidad que varía, por ejemplo, de aproximadamente el 0 % al 60 % en peso. En determinadas realizaciones, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad que varía de aproximadamente el 25 % al 60 % en peso.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un óxido básico, que puede actuar como agente deshidratante, evitando por tanto la curación prematura de la composición, pero cuando se desea la curación, la base que se genera actúa como un catalizador de curación en las composiciones descritas en el presente documento. Como resultado, es posible usar menos acelerador de la curación, tal como una amina, en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación, que puede extenderse además a la vida útil de las composiciones. Los ejemplos de óxidos básicos que son adecuados para el uso en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de bario, o una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones de composiciones proporcionadas por la presente divulgación, un óxido básico está presente en una cantidad del 0,1 al 10 por ciento en peso, tal como de 1 a 10, o, en determinadas realizaciones, del 5 al 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Usos

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar, por ejemplo, en sellantes, revestimientos, encapsulantes y composiciones de encapsulado. Un sellante incluye una composición que puede producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones operativas, tales como humedad y temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, tales como agua, combustible y otros líquidos y gases. Una composición de revestimiento incluye un revestimiento que se aplica a la superficie de un sustrato para, por ejemplo, mejorar las propiedades del sustrato, tales como el aspecto, la adhesión, la humectabilidad, la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste, la resistencia al combustible y/o la resistencia a la abrasión. Una composición de encapsulado incluye un material útil en un conjunto electrónico para proporcionar resistencia al impacto y a la vibración y para excluir la humedad y los agentes corrosivos. En determinadas realizaciones, las composiciones sellantes proporcionadas por la presente divulgación son útiles, por ejemplo, como sellantes en la industria aeroespacial y como revestimientos para tanques de combustible.

Las composiciones, incluyendo los sellantes, proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar a cualquiera de diversos sustratos. Los ejemplos de sustratos a los que se puede aplicar una composición incluyen metales, tales como titanio, acero inoxidable y aluminio, cualquiera de los cuales puede ser anodizado, imprimado, revestido con una capa orgánica o de cromato; epoxi; uretano; grafito; compuesto de fibra de vidrio; Kevlar®; acrílicos; y policarbonatos. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar a un revestimiento sobre un sustrato, tal como un revestimiento de poliuretano.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior mediante cualquier proceso de revestimiento adecuado conocido por parte de aquellas personas normalmente expertas en la materia.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación proporcionan un sellante curado que tiene una resistencia a la cizalladura superpuesta de >1,4 MPa (>200 psi), tal como de al menos 1,5 MPa (220 psi), en determinadas realizaciones, al menos 2,8 MPa (250 psi), cuando se mide de acuerdo con el Párrafo 7.8 de AS 5127/1.

En determinadas realizaciones, para el almacenamiento y el transporte, los componentes de la composición, incluyendo un poliéter funcionalizado con sililo y un agente de curación, se combinan en un recipiente y se sellan herméticamente a la humedad. Aunque sellada herméticamente a la humedad en el recipiente, la composición es estable y permanece sustancialmente sin curar durante un periodo extendido de tiempo.

Las composiciones que incluyen sellantes proporcionados por la presente divulgación pueden proporcionarse como composiciones de una pieza, lo que significa que las composiciones pueden utilizarse para su fin previsto sin añadir materiales adicionales. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación presentaron una vida útil extendida. Por ejemplo, los componentes que incluyen un polímero que contiene azufre terminado con sililo, un agente de curación sin bloquear, un catalizador básico bloqueado, y aditivos opcionales, pueden mezclarse y mantenerse en el interior de un recipiente sin exponer de forma continua los componentes mezclados a la humedad ambiente. En determinadas realizaciones, la vida útil o vida en servicio es al menos de aproximadamente 24 horas, al menos aproximadamente 36 horas, al menos aproximadamente 48 horas y, en determinadas realizaciones, más de 48 horas. En determinadas realizaciones, la vida útil o vida en servicio es al menos de aproximadamente 1 semana, al menos aproximadamente 2 semanas, al menos aproximadamente 3 semanas, y en determinadas realizaciones, más de 3 semanas.

Cuando se expone a la humedad en el aire, los componentes de las composiciones proporcionadas por la presente divulgación reaccionan para proporcionar composiciones curadas, incluyendo composiciones sellantes. En determinadas realizaciones, una composición cura a una cura exenta de adherencia en menos de aproximadamente

30 minutos a una temperatura de aproximadamente 25 °C o más. El tiempo para formar un sello viable usando composiciones curables por humedad proporcionadas por la presente divulgación puede depender de varios factores que pueden ser apreciados por los expertos en la técnica, y según se definen mediante los requisitos de las normas y especificaciones aplicables. En general, las composiciones curables proporcionadas por la presente divulgación desarrollan resistencia a la adhesión dentro de las 24 horas a las 30 horas y el 90 % de la resistencia a la adhesión completa se desarrolla desde aproximadamente 2 días a aproximadamente 3 días, tras la aplicación a una superficie. En general, la resistencia a la adhesión completa, así como otras propiedades de las composiciones curadas de la presente divulgación, se desarrollan completamente dentro de los 7 días siguientes al mezclado y la aplicación de una composición curable a una superficie.

Las composiciones curadas tales como las composiciones sellantes curadas presentan propiedades aceptables para el uso en aplicaciones para la industria aeroespacial.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Como se usa en el presente documento, la expresión "resistente al combustible" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, tal como un sellante, que presenta un porcentaje en volumen de hinchamiento no mayor del 40 %, en algunos casos, no mayor del 25 %, en algunos casos, no mayor del 20 %, en otros casos más, no mayor del 10 %, después de la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y la presión ambiental en un fluido de referencia de chorro (JRF) tipo I de acuerdo con métodos similares a aquellos descritos en la norma ASTM D792 (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales) o la norma AMS 3269 (Especificación de Materiales Aeroespaciales). El fluido de referencia de chorro JRF Tipo I, tal como se emplea en la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición: tolueno: 28 ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 ± 1 % en volumen; isooctano: 38 ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: 1 ± 0,005 % en volumen (véase la AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989, párrafo 3.1.1 etc., disponible de SAE (Sociedad de Ingenieros de Automoción)).

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que presenta un alargamiento a la tracción de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 2,8 MPa (400 psi), cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma AMS 3279, párrafo 3.3.17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, párrafo 7.7.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que presenta una resistencia a la cizalladura con solapamiento mayor de 1,4 MPa (200 psi) y en algunos casos de al menos 2,8 MPa (400 psi) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma SAE AS5127/1 párrafo 7.8.

En determinadas realizaciones, un sellante curado que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación satisface o excede los requisitos para sellantes aeroespaciales, tal como se expone en la norma AMS 3277.

Adicionalmente, se proporcionan métodos para sellar una abertura utilizando una composición proporcionada por la presente divulgación. Estos métodos comprenden, por ejemplo, aplicar una composición proporcionada por la presente divulgación a una superficie para sellar una abertura y curar la composición. En determinadas realizaciones, un método para sellar una abertura comprende (a) aplicar una composición sellante proporcionada por la presente divulgación a una o más superficies que definen una abertura, (b) ensamblar las superficies que definen la abertura y (c) curar el sellante, para proporcionar una abertura sellada.

En determinadas realizaciones, una composición se puede curar en condiciones ambientales, en las que las condiciones ambientales se refieren a una temperatura de 20 °C a 25 °C y a la humedad atmosférica. En determinadas realizaciones, una composición se puede curar en condiciones que abarcan una temperatura de 0 °C a 100 °C y una humedad de 0 % de HR al 100 % de HR. En determinadas realizaciones, una composición se puede curar a una temperatura más alta, tal como al menos 30 °C, al menos 40 °C y, en determinadas realizaciones, al menos 50 °C. En determinadas realizaciones, una composición se puede curar a temperatura ambiente, por ejemplo, 25 °C. En determinadas realizaciones, una composición se puede curar tras su exposición a radiación actínica, tal como radiación ultravioleta. Tal como también se apreciará, los métodos se pueden usar para sellar aberturas en vehículos aeroespaciales, incluyendo aeronaves y vehículos aeroespaciales.

También se divulgan aberturas, que incluyen aberturas de vehículos aeroespaciales, selladas con composiciones proporcionadas por la presente divulgación.

Ejemplos

Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se ilustran, además, a modo de referencia a los siguientes ejemplos, que describen la síntesis, preparación, propiedades y usos de determinadas composiciones catalizadas por aminas curables por humedad. Resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse muchas modificaciones, tanto en materiales como en métodos, sin apartarse del alcance de la divulgación.

Ejemplo 1

Composición comparativa 1

Los componentes se mezclaron en un recipiente de plástico con una tapa. Divinil sulfona (0,61 g, disponible de Aldrich) y Permapol® P3.1E (16 g, un polímero de politioéter terminado con tiol, disponible de PRC-Desoto International Inc., Sylmar, CA) se añadieron al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora de velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. tras 3 semanas de exposición a las condiciones ambientales, la mezcla seguía siendo líquida y no se observó ningún curación.

Ejemplo 2

Composición comparativa 2

Los componentes se mezclaron en un recipiente de plástico con una tapa. Divinil sulfona (0,61 g, disponible de Aldrich) y Permapol® P3.1E (16 g, un polímero de politioéter terminado con tiol, disponible de PRC-Desoto International Inc., Sylmar, CA), y Vestamin® A139 (0,17 g, una amina activada, disponible de Evonik Degussa Corp.) se añadieron al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora de velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. El material mezclado se mantuvo dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, el material se había curado completamente hasta un elastómero sólido.

Ejemplo 3

Composición comparativa 3

Los componentes se mezclaron en un recipiente de plástico con una tapa. Divinil sulfona (0,61 g, disponible de Aldrich) y Permapol® P3.1E (16 g, un polímero de politioéter terminado con tiol, disponible de PRC-Desoto International Inc., Sylmar, CA), y KBE-9103 (0,17 g, un aminosilano bloqueado (3-trietoxi-N-(1,3-dimentil-butiliden) propilamina), disponible de Shin-Etsu of America, Inc, Akron, OH) se añadieron al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora de velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. El material mezclado se mantuvo dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, el material se había curado completamente hasta un elastómero sólido.

Ejemplo 4

Composición comparativa 4

Los componentes se mezclaron en un recipiente de plástico con una tapa. Divinil sulfona (0,61 g, disponible de Aldrich) y Permapol® P3.1E (16 g, un polímero de politioéter terminado con tiol, disponible de PRC-Desoto International Inc., Sylmar, CA), e Incozol® LV (0,17 g, una amina bloqueada (oxazolidina), disponible de Incorez Ltd.) se añadieron al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora de velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. El material mezclado se mantuvo dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, el material se había curado completamente hasta un elastómero sólido.

Ejemplo 5

Síntesis del polímero de politioéter bloqueado con sililo

1402 g de Permapol® P3.1E (un polímero de politioéter terminado en mercaptano, disponible de PRC-Desoto International Inc., Sylmar, CA), se añadieron 511,85 ml de tolueno, y 152,35 g de trietilamina a un matraz de fondo redondo, de 3 bocas, de 2 litros, ajustado con un termopar y un embudo de adición. La mezcla de reacción se agitó durante aproximadamente 30 minutos, o esta se emulsionó visiblemente. se añadieron 166,86 g de trietilclorosilano a un embudo de adición y se añadieron lentamente a la mezcla de reacción gota a gota a temperatura ambiente durante el curso de 30 minutos, asegurándose de que la temperatura no estuviera nunca por encima de 30 °C. tras la adición completa de trietilclorosilano, se dejó agitar la reacción durante 2 -16 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se diluyó con tolueno, se filtró sobre un embudo de placa fritada gruesa, y se almacenó en un recipiente protegido de la humedad para proporcionar un polímero de politioéter bloqueado con sililo.

Ejemplo 6 Composición 1

Los componentes se mezclaron en un recipiente de plástico con una tapa. Divinil sulfona (0,61 g, disponible de Aldrich) y un prepolímero de politioéter bloqueado con sililo (24,39 g, sintetizado de acuerdo con el Ejemplo 5), y Vestamin® A139 (0,50 g, una amina activada por humedad, disponible de Evonik Degussa Corp.) se añadieron al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora de velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. El material mezclado se curó durante 2 semanas en condiciones ambientales, momento en el cual el

material se había curado completamente hasta un elastómero sólido.

Otra parte del material mezclado se mantuvo en el interior del recipiente, sin exponer a la humedad ambiente. Después de 3 semanas, el material mezclado permanecía líquido.

Por último, debe apreciarse que hay maneras alternativas de implementar las realizaciones divulgadas en el presente documento. Por consiguiente, las presentes realizaciones deben considerarse como ilustrativas y no como restrictivas. Adicionalmente, las reivindicaciones no se deben limitar a los detalles proporcionados en el presente documento y tienen el derecho a su alcance completo y los equivalentes del mismo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable por humedad que comprende:

(a) un polímero que contiene azufre terminado en trialquilsilano;
(b) un agente de curación que comprende un compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael; y
(c) un catalizador básico bloqueado.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero que contiene azufre terminado en trialquilsilano comprende un politioéter terminado con trialquilsilano, un polisulfuro terminado con trialquilsilano o una combinación de los mismos.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero que contiene azufre terminado con trialquilsilano comprende un politioéter terminado con trialquilsilano.

4. La composición de la reivindicación 3, en la que el politioéter terminado con trialquilsilano comprende:

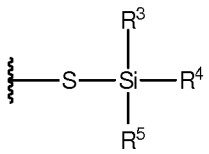
(a) una estructura principal que comprende una estructura que tiene la Fórmula (1):

$$-R^1-[-S-(CH_2)_2-O-[-R^2-O-]_m-(CH_2)_2-S-R^1]_n- \quad (1)$$

en la que:

(i) cada R^1 se selecciona de manera independiente de un grupo n-alcanodiilo C_{2-10}, un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}, un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, un grupo heterocíclico, un grupo $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$ y un grupo $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r$ en el que al menos una unidad $-CH_2-$está sustituida con un grupo metilo;
(ii) cada R^2 se selecciona, de manera independiente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10}, un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}, un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, un grupo heterocíclico y un grupo $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$;
(iii) cada X se selecciona de manera independiente entre un grupo -O-, -S- y $-NR^6$, en el que R^6 se selecciona entre hidrógeno y un grupo metilo;
(iv) m varía de 0 a 50;
(v) n es un número entero que varía de 1 a 60;
(vi) p es un número entero que varía de 2 a 6;
(vii) q es un número entero que varía de 1 a 5; y
(viii) r es un número entero que varía de 2 a 10; y

(b) tiene al menos dos grupos, por molécula, de Fórmula (2):



(2)

en la que R^3, R^4, y R^5 se seleccionan cada uno de manera independiente entre un grupo n-alquilo C_{1-6}, un grupo alquilo ramificado C_{3-6}, un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido y un grupo fenilo.

5. La composición de la reivindicación 3, en la que el polímero que contiene azufre terminado con trialquilsilano comprende entre un politioéter terminado con trialquilsilano de Fórmula (3), un aducto de politioéter terminado con trialquilsilano de Fórmula (3a) o una combinación de los mismos:

$$R^6-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-R^6 \quad (3)$$

$$\{R^6-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V'-\}_zB \quad (3a)$$

en las que:

cada R^1 se selecciona, de manera independiente, entre alcanodiilo C_{2-6}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y

$$-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-;$$

en la que:

s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;
r es un número entero de 2 a 10;
cada R^3 se selecciona, de manera independiente, entre hidrógeno y metilo; y

cada X se selecciona, de manera independiente, entre -O-, S y -NR-, en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{1-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, y

$$-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-,$$

en donde s, q, r, R^3 y X son tal como se han definido anteriormente;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;
B representa un núcleo de un agente $B(-V)_z$ z-valente, poolifuncionalizante y terminado en alquenilo en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y
cada -V es un grupo que comprende un grupo alquenilo terminal; y
cada -V'- se deriva de la reacción de -V con un tiol; y

cada R^6 es, de manera independiente, un resto que comprende un grupo terminal de Fórmula (2) en donde R^3, R^4, y R^5 se seleccionan cada uno de manera independiente entre un grupo n-alquilo C_{1-6}, un grupo alquilo ramificado C_{3-6}, un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido, y un grupo fenilo,

en donde preferentemente R^1 es $-[(-CH_2-)_2-O-]_2-(-CH_2-)_2-$, R^2 es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

6. La composición de la reivindicación 3, en la que el politioéter terminado con trialquilsilano comprende el producto de reacción de los reactivos que comprenden:

(a) un politioéter terminado con tiol de Fórmula (8) un politioéter terminado con tiol de Fórmula (8a) y una combinación de los mismos:

$$HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-SH \qquad (8)$$

$$\{HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V-\}_zB \qquad (8a)$$

en las que:

cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, heterocicloalcanodiilo C_{5-8}, y

$$-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r;$$

en la que:

s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;
r es un número entero de 2 a 10;
cada R^3 se selecciona, de manera independiente, entre hidrógeno y metilo; y

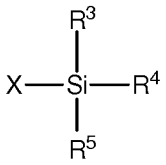
cada X se selecciona, de manera independiente, entre -O-, S y -NR-, en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{1-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, y

$$-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-,$$

en donde s, q, r, R^3 y X son tal como se han definido anteriormente;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un agente $B(-V)_z$ z-valente poolifuncionalizante y terminado en alquenilo en el que:
z es un número entero de 3 a 6; y
cada -V es un grupo que comprende un grupo alquenilo terminal; y
cada -V'- se deriva de la reacción de -V con un tiol; y

(b) un halosilano de Fórmula (9):



(9)

en la que:

X es halógeno; y
R^3, R^4 y R^5 se seleccionan cada uno de manera independiente entre un grupo n-alquilo C_{1-6}, un grupo alquilo ramificado C_{3-6}, un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido y un grupo fenilo, en donde preferentemente z es 3 y el agente polifuncionalizante es un agente trifuncionalizante.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente de curación comprende un poliepóxido.

8. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente de curación comprende un compuesto que comprende al menos dos grupos terminales aceptores de Michael, en donde el compuesto que comprende al menos dos grupos terminales aceptores de Michael comprende divinil sulfona, o comprende un aducto que contiene azufre, o una combinación de los mismos.

9. La composición de la reivindicación 8, en la que el aducto que contiene azufre comprende un aducto de poliéter de Fórmula (11), un aducto de poliéter de Fórmula (11a) o una combinación de los mismos:

$$R^7\text{-S-}R^1\text{-[-S-(CH}_2)_p\text{-O-(}R^2\text{-O)}_m\text{-(CH}_2)_2\text{-S-}R^1\text{-]}_n\text{-S-}R^7 \qquad (11)$$

$$\{R^7\text{-S-}R^1\text{-[-S-(CH}_2)_p\text{-O-(}R^2\text{-O)}_m\text{-(CH}_2)_2\text{-S-}R^1\text{-]}_n\text{-S-V'-}\}_z\text{B} \qquad (11a)$$

en las que:

cada R^1 se selecciona, de manera independiente, entre alcanodiilo C_{2-6}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, heterocicloalcanodiilo C_{5-8}, y

$$\text{-[(-CHR}^3\text{-)}_s\text{-X-]}_q\text{-(-CHR}^3\text{-)}_r\text{-};$$

en la que:

s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;
r es un número entero de 2 a 10;
cada R^3 se selecciona, de manera independiente, entre hidrógeno y metilo; y

cada X se selecciona, de manera independiente, entre -O-, S y -NR-, en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{1-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, y

$$\text{-[(-CHR}^3\text{-)}_s\text{-X-]}_q\text{-(-CHR}^3\text{-)}_r\text{-},$$

en donde s, q, r, R^3 y X son tal como se han definido anteriormente;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;
B representa un núcleo de un agente $B(-V)_z$ z-valente, poolifuncionalizante terminado en alquenilo en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y
cada -V es un grupo que comprende un grupo alquenilo terminal; y
cada -V'- se deriva de la reacción de -V con un tiol; y

cada R^7 es, de manera independiente, un resto que comprende un grupo aceptor de Michael terminal, en donde preferentemente cada grupo aceptor de Michael terminal está bloqueado con un grupo trialquilsilano.

10. La composición de la reivindicación 9, en la que cada R^7 tiene la estructura de la Fórmula (10):

$$-CH_2-CH_2-S(O)_2-CH=CH_2 \qquad (10).$$

11. La composición de la reivindicación 1, en la que la funcionalidad promedio del agente de curación es de 2 a 3.

12. La composición de la reivindicación 1, que comprende un óxido básico.

13. La composición de la reivindicación 1, en donde el catalizador base bloqueado comprende un catalizador de amina bloqueado, siendo el catalizador de amina bloqueado preferentemente una cetimina, una enamina, una oxazolidina, una aldimina, una imidazolidina o una combinación de las mismas.

14. Una abertura sellada con la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. Un método de sellar una abertura que comprende:

(a) aplicar la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 a al menos una superficie que define una abertura;
y
(b) curar la composición sellante para proporcionar una abertura sellada.