

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 316**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 75/00</b>	(2006.01)
<b>B05D 3/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 75/02</b>	(2006.01)
<b>C08L 81/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 81/02</b>	(2006.01)
<b>C08L 81/04</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2014 PCT/US2014/023325**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14150463**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014 E 14719417 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 2970590**

54 Título: **Polioéteres que contienen sulfona, composiciones de los mismos y métodos de síntesis**

30 Prioridad:

**15.03.2013 US 201313833827**

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

**17.06.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RAO, CHANDRA, B.;  
CAI, JUEXIAO y  
LIN, RENHE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 767 316 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

Politioéteres que contienen sulfona, composiciones de los mismos y métodos de síntesis

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere a politioéteres que contienen sulfona, composiciones que contienen politioéteres que contienen sulfona, métodos para sintetizar politioéteres que contienen sulfona y usos de politioéteres que contienen sulfona en aplicaciones de sellantes aeroespaciales. Los politioéteres que contienen sulfona contienen grupos sulfona incorporados en el esqueleto del politioéter.

**Antecedentes**

Los sellantes útiles en aplicaciones aeroespaciales y de otro tipo deben cumplir exigentes requisitos mecánicos, químicos y ambientales. Por ejemplo, es deseable que los sellantes aeroespaciales funcionen en un intervalo de temperaturas tal como de aproximadamente -55 °C (-67 °F) a aproximadamente 182 °C (360 °F). Se ha demostrado que las químicas de curado por adición de Michael que emplean divinil sulfona y polímeros que contienen azufre producen sellantes aeroespaciales que tienen tasas de curado más rápidas y un rendimiento mejorado que incluye resistencia al combustible y resistencia térmica. Por ejemplo, en los sistemas desvelados en la solicitud de Estados Unidos N.º 13/529.237, presentada el 21 de junio de 2012, los aductos de polímeros que contienen azufre, tales como los aductos de politioéter que contienen grupos aceptores terminales de Michael, tales como grupos vinil sulfona, se hacen reaccionar con un agente de curado tal como un polímero que contiene azufre terminado en tiol para formar una composición curada. La aplicación de la química de curado por adición de Michael a los polímeros que contienen azufre no solo da como resultado sellantes curados con tasas de curado más rápidas y un rendimiento mejorado que incluye resistencia al combustible y resistencia térmica, sino que también proporciona un sellador con propiedades físicas mejoradas como alargamiento.

El documento US 4.059.570 desvela poliuretanos de politioéter de estabilidad al envejecimiento térmico y oxidativo superior preparados a partir de ditioles de politioéter derivados de la adición de ditiole a acetilenos en condiciones de radicales libres.

El documento US 3.215.677 se refiere a una reacción de curado que implica un compuesto dietilénicamente insaturado activado con sulfona que reacciona con los grupos tiol de un polímero líquido de cadena ramificada terminado con grupos tiol.

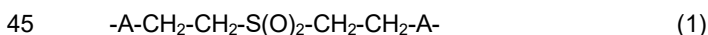
El documento US 3.386.958 desvela sulfuro de polimetileno estabilizado por segmentos de divinil sulfona.

El documento US 2004/0247792 se refiere a polímeros de politioéter, composiciones curables que los contienen y su uso en sellantes.

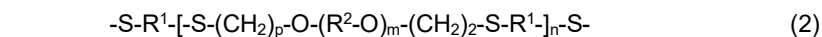
40

**Sumario**

En un primer aspecto, se proporcionan politioéteres que contienen sulfona que comprenden un resto de Fórmula (1):



en donde cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



en donde:

cada R<sup>1</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, o -[(-CHR<sup>3</sup>)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>, en donde:

55

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<sup>3</sup> comprende independientemente hidrógeno o metilo; y

60

cada X comprende independientemente -O-, -S-, o -NR<sup>5</sup>, en donde R<sup>5</sup> comprende hidrógeno o metilo; y

cada R<sup>2</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> o -[(-CHR<sup>3</sup>)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>, en donde s, q, r, R<sup>3</sup>, y X son como se definen para R<sup>1</sup>;

m es un entero de 0 a 50;

65

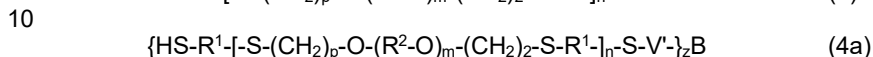
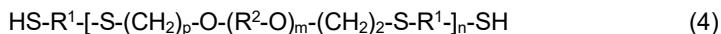
n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6,

en donde el polióéter que contiene sulfona es líquido a temperatura ambiente.

En un segundo aspecto, se proporcionan politioéteres que contienen sulfona terminados en tiol que comprenden el producto de reacción de reactivos que comprende:

5 (a) un aducto de politioéter terminado en tiol que comprende un aducto terminado en tiol de Fórmula (4), un aducto terminado en tiol de Fórmula (4a), o una combinación de los mismos:



en donde:

15 cada R<sup>1</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, o -[(-CHR<sup>3</sup>-)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CHR<sup>3</sup>-)<sub>r</sub>, en donde:

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

20 r es un número entero de 2 a 10;

cada R<sup>3</sup> comprende independientemente hidrógeno o metilo; y

cada X comprende independientemente -O-, -S-, o -NR<sup>5</sup>-, en donde R<sup>5</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo;

25 cada R<sup>2</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub>, o -[(-CHR<sup>3</sup>-)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CHR<sup>3</sup>-)<sub>r</sub>, en donde s, q, r, R<sup>3</sup>, y X son como se definen para R<sup>1</sup>;

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6; y

30 B representa un núcleo de un agente polifuncionalizador terminado en alquenilo, z-valente B(-V)<sub>z</sub> en donde:

z es un número entero de 3 a 6; y

cada V es un grupo que comprende un grupo alquenilo terminal; y

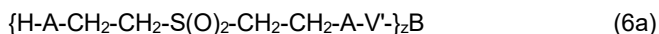
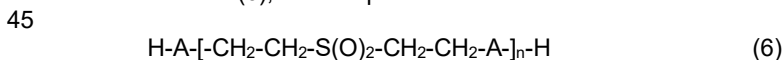
cada -V'- se obtiene de la reacción de -V con un tiol; y

35 (b) una sulfona de Fórmula (5):



40 En un tercer aspecto, se proporcionan prepolímeros de politioéter que contienen sulfona terminados en tiol que comprenden el producto de reacción de reactivos que comprende:

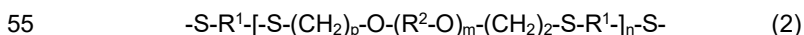
(a) un aducto que contiene sulfona terminado en tiol que comprende aducto que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (6), aducto que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (6a), o una combinación de los mismos:



50 en donde

N es un número entero de 1 a 10;

cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



en donde:

60 cada R<sup>1</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, o -[(-CHR<sup>3</sup>-)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CHR<sup>3</sup>-)<sub>r</sub>, en donde:

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;

65 cada R<sup>3</sup> comprende independientemente hidrógeno o metilo; y

cada X comprende independientemente -O-, -S-, o -NR<sup>5</sup>-,

en donde R<sup>5</sup> comprende hidrógeno o metilo;

cada R<sup>2</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> o -

[-(CHR<sup>3</sup>)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>-, en donde s, q, r, R<sup>3</sup>, y X son como se definen para R<sup>1</sup>;

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un agente polifuncionalizador terminado en alquenilo, z-valente B(-V)<sub>z</sub> en donde:

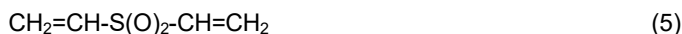
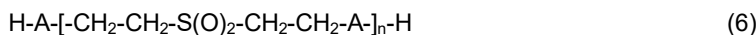
z es un número entero de 3 a 6;

cada V es un grupo que comprende un grupo alquenilo terminal; y

cada -V' se obtiene de la reacción de -V con un tiol; y

(b) un compuesto de polialquenilo.

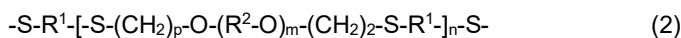
En un cuarto aspecto, se proporcionan métodos para preparar un aducto de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (6), que comprende hacer reaccionar (N+1) moles de un politioéter terminado en tiol de Fórmula (4) con (N) moles de una sulfona de Fórmula (5):



en donde:

N es un número entero de 1 a 10;

cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



en donde:

cada R<sup>1</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, o -[-(CHR<sup>3</sup>)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>-, en donde:

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<sup>3</sup> comprende independientemente hidrógeno o metilo; y

cada X comprende independientemente -O-, -S-, o -NR<sup>5</sup>-, en donde R<sup>5</sup> comprende hidrógeno o metilo; y

cada R<sup>2</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> o -

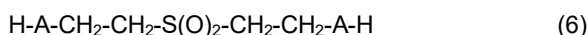
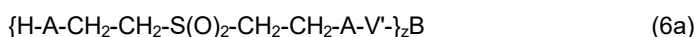
[-(CHR<sup>3</sup>)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>-, en donde s, q, r, R<sup>3</sup>, y X son como se definen para R<sup>1</sup>;

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

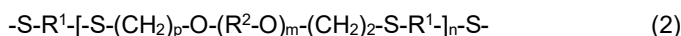
p es un número entero de 2 a 6.

En un quinto aspecto, se proporcionan métodos para preparar un aducto de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (6a) que comprende hacer reaccionar (z) moles de un aducto de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (6) con un (1) mol de un agente polifuncionalizador de Fórmula (7):



en donde:

cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



en donde:

cada R<sup>1</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, o  $-\text{[(-CHR}^3\text{)-}_s\text{-X-]}_q\text{-(-CHR}^3\text{)-}_r\text{-}$ , en donde:

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<sup>3</sup> comprende independientemente hidrógeno o metilo; y

cada X comprende independientemente -O-, -S- y -NR<sup>5</sup>-,

en donde R<sup>5</sup> comprende hidrógeno o metilo;

cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> o  $-\text{[(-CHR}^3\text{)-}_s\text{-X-]}_q\text{-(-CHR}^3\text{)-}_r\text{-}$ , en donde s, q, r, R<sup>3</sup>, y X son como se definen para R<sup>1</sup>;

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un agente polifuncionalizador terminado en alqueno, z-valente B(-V)<sub>z</sub> en donde:

z es un número entero de 3 a 6;

cada V es un grupo que comprende un grupo alqueno terminal; y

cada -V'- se obtiene de la reacción de -V con un tiol.

En un sexto aspecto, se proporcionan composiciones que comprenden (a) un politioéter que contiene sulfona proporcionado por la presente divulgación; y (b) un agente de curado que es reactivo con los grupos terminales del politioéter que contiene sulfona.

## Descripción detallada

### Definiciones

Un guión ("-") que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de enlace para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, -CONH<sub>2</sub> está unido a otro resto químico mediante el átomo de carbono.

"Alcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo hidrocarburo acíclico saturado, ramificado o de cadena lineal, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C<sub>1-18</sub>), de 1 a 14 átomos de carbono (C<sub>1-14</sub>), de 1 a 6 átomos de carbono (C<sub>1-6</sub>), de 1 a 4 átomos de carbono (C<sub>1-4</sub>), o de 1 a 3 átomos de hidrocarburo (C<sub>1-3</sub>). Se apreciará que un alcanodiilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el alcanodiilo es alcanodiilo C<sub>2-14</sub>, alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, alcanodiilo C<sub>2-8</sub>, alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, alcanodiilo C<sub>2-4</sub>, y en determinadas realizaciones, alcanodiilo C<sub>2-3</sub>. Los ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metanodiilo (-CH<sub>2</sub>-), etano-1,2-diilo (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), propano-1,3-diilo e iso-propano-1,2-diilo (p. ej., -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- y -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-), butano-1,4-diilo (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), pentano-1,5-diilo (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), hexano-1,6-diilo (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), heptano-1,7-diilo, octano-1,8-diilo, nonano-1,9-diilo, decano-1,10-diilo, dodecano-1,12-diilo y similares.

"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, donde cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en la presente memoria. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos cicloalquilo o cicloalcanodiilo es C<sub>3-6</sub>, C<sub>5-6</sub>, y en determinadas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiilo es C<sub>1-6</sub>, C<sub>1-4</sub>, C<sub>1-3</sub>, y en ciertas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo, o etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcanocicloalcano C<sub>4-18</sub>, alcanocicloalcano C<sub>4-16</sub>, alcanocicloalcano C<sub>4-12</sub>, alcanocicloalcano C<sub>4-8</sub>, alcanocicloalcano C<sub>6-12</sub>, alcanocicloalcano C<sub>6-10</sub>, y en determinadas realizaciones, alcanocicloalcano C<sub>6-9</sub>. 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<sub>4-18</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>4-16</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>4-12</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>4-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-12</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, y en determinadas realizaciones, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-9</sub>. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.

Grupo "alqueno" se refiere a un grupo (R)<sub>2</sub>C=C(R)<sub>2</sub>. En determinadas realizaciones, un grupo alqueno tiene la estructura -CR=CR<sub>2</sub> donde el grupo alqueno es un grupo terminal y está unido a una molécula más grande. En dichas realizaciones, cada R se puede seleccionar entre, por ejemplo, hidrógeno y alquilo C<sub>1-3</sub>. En determinadas realizaciones, cada R es hidrógeno y un grupo alqueno tiene la estructura -CH=CH<sub>2</sub>.

"Alcoxi" se refiere a un grupo -OR en donde R es alquilo 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<sub>1-8</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, y en determinadas realizaciones, alcoxi C<sub>1-3</sub>.

5 "Alquilo" se refiere a un monorradiado de un grupo hidrocarburo acíclico saturado, ramificado o de cadena lineal, 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. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C<sub>2-6</sub>, alquilo C<sub>2-4</sub>, y en ciertas realizaciones, alquilo C<sub>2-3</sub>. 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<sub>2-6</sub>, alquilo C<sub>2-4</sub>, y en ciertas realizaciones, alquilo C<sub>2-3</sub>. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene al menos tres átomos de carbono.

15 "Cicloalcanodiilo" se refiere a un grupo dirradical hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalcanodiilo es cicloalcanodiilo C<sub>3-12</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>3-8</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>3-6</sub>, y en determinadas realizaciones, cicloalcanodiilo C<sub>5-6</sub>. Los ejemplos de grupos cicloalcanodillos incluyen ciclohexano-1,4-diilo, ciclohexano-1,3-diilo y ciclohexano-1,2-diilo.

20 "Cicloalquilo" se refiere a un grupo monorradiado hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalquilo es cicloalquilo C<sub>3-12</sub>, cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, cicloalquilo C<sub>3-6</sub>, y en determinadas realizaciones, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>.

25 "Heterocicloalcanodiilo" se refiere a un grupo cicloalcanodiilo en donde uno o más de los átomos de carbono se sustituyen con un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones de heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

30 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 promedio en número para materiales poliméricos indicados como "M<sub>n</sub>" como se determina, por ejemplo, por cromatografía de filtración en gel usando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

35 Ahora se hace referencia a ciertas realizaciones de composiciones de politioéteres que contienen sulfona de las mismas, y métodos de síntesis. Las realizaciones divulgadas no pretenden ser limitantes de las reivindicaciones. Por el contrario, se pretende que la invención cubra todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

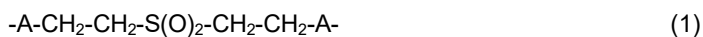
40 Para mejorar la resistencia térmica de los sellantes aeroespaciales curados, las sulfonas se incorporan a la cadena principal de los prepolímeros que contienen azufre. Los prepolímeros que contienen azufre que contienen sulfona se pueden adaptar para cualquier química de curado adecuada. Por ejemplo, los prepolímeros de politioéter que contienen sulfona terminados en tiol y los agentes de curado de poliepoxi proporcionan sellantes útiles para aplicaciones aeroespaciales.

**Politioéteres que contienen sulfona**

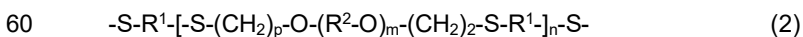
45 Los politioéteres que contienen sulfona proporcionados por la presente divulgación se caracterizan por tener uno o más grupos sulfona incorporados en la cadena principal del politioéter.

50 Se describen politioéteres útiles en aplicaciones de sellantes aeroespaciales, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos n.º 6.172.179. Los politioéteres se refieren a compuestos que comprenden al menos dos tioéteres, enlaces -C-S-C-. Se pueden preparar politioéteres, por ejemplo, haciendo reaccionar ditioles con divinil éteres. En general, los politioéteres que contienen sulfona terminados en tiol pueden prepararse haciendo reaccionar divinilsulfona con uno o más ditioles o politiol para preparar un aducto de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol.

55 En determinadas realizaciones, los politioéteres que contienen sulfona comprenden una cadena principal que comprende la estructura de Fórmula (1):



en donde cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



en donde:

65 cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub> y -[(CHR<sup>3</sup>)<sub>5</sub>-X]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>, en donde:

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<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y  
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR<sup>5</sup>-,

en donde R<sup>5</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo; y  
 cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> y  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$ , en donde s, q, r, R<sup>3</sup>, y X son como se definen para R<sup>1</sup>;  
 m es un entero de 0 a 50;  
 n es un número entero de 1 a 60; y  
 p es un número entero de 2 a 6, en donde el políéter que contiene sulfona es líquido a temperatura ambiente.

En ciertas realizaciones de Fórmula (1) y Fórmula (2), cada R<sup>1</sup> es  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$  en donde cada X se selecciona independientemente entre -O- y -S-. En determinadas realizaciones en donde R<sup>1</sup> es  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$ , cada X es -O-, y en determinadas realizaciones, cada X es -S-. En determinadas realizaciones, cada R<sup>3</sup> es hidrógeno.

En ciertas realizaciones de Fórmula (1) y Fórmula (2), cada R<sup>1</sup> es  $[-(\text{CH}_2)_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r$  en donde cada X se selecciona independientemente entre -O- y -S-. En determinadas realizaciones en donde R<sup>1</sup> es  $[-(\text{CH}_2)_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r$ , cada X es -O-, y en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

En ciertas realizaciones de Fórmula (1) y Fórmula (2), cada R<sup>1</sup> en la Fórmula (2) es  $[-(\text{CH}_2)_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r$ , en donde s es 2, X es O, q es 2, r es 2, R<sup>2</sup> es etanodiol, m es 2 y n es 9.

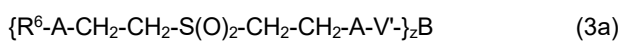
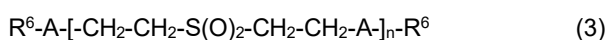
En ciertas realizaciones de Fórmula (1) y Fórmula (2), cada R<sup>1</sup> se deriva del dimercaptodioxaoctano (DMDO) y en ciertas realizaciones, cada R<sup>1</sup> procede de dimercaptodietilsulfuro (DMDS).

En ciertas realizaciones de Fórmula (1) y Fórmula (2), cada m es independientemente un número entero de 1 a 3. En determinadas realizaciones, cada m es el mismo y es 1, 2, y en determinadas realizaciones, 3.

En ciertas realizaciones de Fórmula (1) y Fórmula (2), n es un número entero de 1 a 30, un número entero de 1 a 20, un número entero de 1 a 10, y en determinadas realizaciones, un número entero de 1 a 5. Además, en determinadas realizaciones, n puede ser un número entero de 1 a 60.

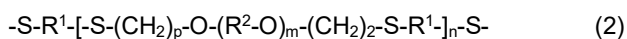
En ciertas realizaciones de Fórmula (1) y Fórmula (2), cada p se selecciona independientemente entre 2, 3, 4, 5 y 6. En determinadas realizaciones, cada p es el mismo y es 2, 3, 4, 5 o 6.

En determinadas realizaciones, un politioéter que contiene sulfona se selecciona entre un aducto de politioéter que contiene sulfona de Fórmula (3), un aducto de politioéter que contiene sulfona de Fórmula (3a) y una combinación de los mismos:



en donde

N es un número entero de 1 a 10;  
 cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



en donde:

cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub> y  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$ , en donde:

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<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y  
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR<sup>5</sup>-,

en donde R<sup>5</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo;  
 cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo

$C_{6-14}$  y  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , en donde s, q, r,  $R^3$ , y X son como se definen para  $R^1$ ;  
 m es un entero de 0 a 50;  
 n es un número entero de 1 a 60; y  
 p es un número entero de 2 a 6;

5

B representa un núcleo de un agente polifuncionalizador terminado en alqueno, z-valente  $B(-V)_z$  en donde:

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

10

cada  $R^6$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y un resto que tiene un grupo reactivo terminal.

15 En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3), N es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, y en ciertas realizaciones, N es 10. En ciertas realizaciones de polímeros que contienen sulfona de Fórmula (3), el peso molecular es de 200 Daltons a 2.000 Daltons. En determinadas realizaciones, los politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) comprenden una combinación de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) con diferentes valores para N. En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3), N es 1.

20 En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a), cada  $R^1$  es  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$  en donde cada X se selecciona independientemente de -O- y -S-. En determinadas realizaciones en donde  $R^1$  es  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , cada X es -O-, y en determinadas realizaciones, cada X es -S-. En determinadas realizaciones, cada  $R^3$  es hidrógeno.

25 En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a), cada  $R^1$  es  $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$  en donde cada X se selecciona independientemente entre -O- y -S-. En ciertas realizaciones en donde  $R^1$  es  $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$ , cada X es -O-, y en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

30 En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a), cada  $R^1$  en la Fórmula (2) es  $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$ , en donde s es 2, X es O, q es 2, r es 2,  $R^2$  es etanodiol, m es 2 y n es 9.

En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a), cada  $R^1$  se deriva de DMDO y en ciertas realizaciones, cada  $R^1$  se deriva de DMDS.

35 En determinadas realizaciones, cada m es independientemente un número entero de 1 a 3. En determinadas realizaciones, cada m es el mismo y es 1, 2, y en determinadas realizaciones, 3.

40 En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a), n es un número entero de 1 a 30, un número entero de 1 a 20, un número entero de 1 a 10, y en ciertas realizaciones, y un número entero de 1 a 5. Además, en determinadas realizaciones, n puede ser un número entero de 1 a 60.

En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a), cada p se selecciona independientemente entre 2, 3, 4, 5 y 6. En determinadas realizaciones, cada p es el mismo y es 2, 3, 4, 5 o 6.

45 En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a), cada  $R^1$  es  $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$ , en donde s es 2, X es -O-, q es 2, r es 2,  $R^2$  es etanodiol, m es 2 y n es 9.

50 En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a), cada  $R^1$  se selecciona entre alcanodiol  $C_{2-6}$  y  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ .

En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a), cada  $R^1$  es  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , y en ciertas realizaciones X es -O- y en ciertas realizaciones, X es -S-.

55 En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a), en donde  $R^1$  es  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , s es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; en determinadas realizaciones, en donde s es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-; y en determinadas realizaciones, s es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-.

60 En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a), en donde  $R^1$  es  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , cada  $R^3$  es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, al menos un  $R^3$  es metilo.

En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a), cada  $R^1$  es el mismo, y en ciertas realizaciones, al menos un  $R^1$  es diferente.

65  $B(-V)_z$  representa un agente polifuncionalizador. El agente polifuncionalizador puede ser un tipo único de agente polifuncionalizador o una combinación de diferentes agentes polifuncionalizadores, que pueden tener las mismas o diferentes funcionalidades. En determinadas realizaciones, z es 3, 4, 5, o 6. Los agentes polifuncionalizadores



5 adecuados incluyen agentes trifuncionales, es decir, compuestos en donde z es 3. Los agentes trifuncionalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanotritiol modificado, tritioles que contienen isocianurato modificado, y combinaciones de los mismos, tal como se desvela en la Publicación de Solicitud de Estados Unidos N.º 2010/0010133 en los párrafos [0102]-[0105]. Otros agentes polifuncionales útiles incluyen trimetilolpropano trivinil éter. También se pueden usar mezclas de agentes polifuncionalizadores. Se desvelan agentes funcionalizadores que contienen isocianurato adecuados, por ejemplo, en la Publicación de la Solicitud de Estados Unidos N.º 2011/0319559.

10 R<sup>6</sup> representa un resto que tiene un grupo reactivo terminal. El grupo reactivo terminal puede seleccionarse como adecuado para una química de curado particular. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, cada R<sup>6</sup> es el mismo y el grupo reactivo se selecciona entre -SH, -CH=CH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -OH, un grupo epoxi, un grupo trialquilsilano, un grupo sililo, -N=C=O, y un grupo aceptor de Michael. El uso de una química de curado particular se puede seleccionar para adaptar, por ejemplo, el tiempo de curado de una composición, el método de aplicación, compatibilidad de superficie, duración, vida útil y/o las propiedades de la composición sellante curada. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, un polioéter que contiene sulfona de Fórmula (3) y/o Fórmula (3a) está terminado en tiol y R<sup>6</sup> es hidrógeno o un resto terminado en un grupo tiol.

20 En determinadas realizaciones, R<sup>6</sup> es hidrógeno y los aductos de polioéter que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a) están terminados en tiol.

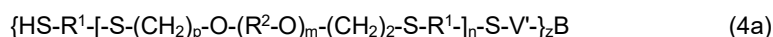
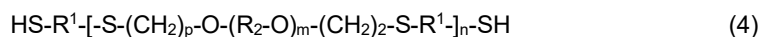
25 En determinadas realizaciones, los polioéteres que contienen sulfona de Fórmula (3) y Fórmula (3a) están terminados en tiol, por ejemplo, cada R<sup>6</sup> es hidrógeno, y se puede referir a un polioéter que contiene sulfona sin proteger. El polioéter que contiene sulfona sin proteger es un líquido a temperatura ambiente. Además, en determinadas realizaciones, un polioéter que contiene sulfona sin proteger tiene una viscosidad, a un 100 % de sólidos, de no más de 500 poises, como 10-300 o, en algunos casos, 100-200 poises a una temperatura de aproximadamente 25 °C y una presión de aproximadamente 760 mm Hg determinada de acuerdo con ASTM D-2849 §79-90 medida usando un viscosímetro Brookfield CAP 2000. También se puede usar cualquier punto final dentro de los intervalos anteriores. En determinadas realizaciones, un polioéter que contiene sulfona sin proteger tiene un peso molecular promedio en número de 300 a 10.000 gramos por mol, como de 1.000 a 8.000 gramos por mol, siendo el peso molecular determinado, por ejemplo, por cromatografía de permeación en gel utilizando un patrón de poliestireno. También se puede usar cualquier punto final dentro de los intervalos anteriores. En determinadas realizaciones, la T<sub>g</sub> de un polioéter que contiene sulfona sin proteger no es superior a -55 °C, tal como no superior a -60 °C.

35 En determinadas realizaciones, un polioéter que contiene sulfona se puede proteger para adaptar el polioéter que contiene sulfona para usar con diferentes químicas de curado.

40 Los aductos de polioéter de Fórmula (3) y Fórmula (3a) en donde R<sup>6</sup> es un resto que tiene un grupo reactivo terminal pueden prepararse protegiendo el aducto de polioéter que contiene sulfona terminado en tiol correspondiente de Fórmula (3) y Fórmula (3a) en donde cada R<sup>6</sup> es hidrógeno con un resto que tiene un grupo reactivo terminal y un grupo reactivo con un grupo tiol. Se desvelan análogos de polioéteres con protegidos y métodos para preparar análogos de polioéteres protegidos útiles en aplicaciones de sellantes aeroespaciales, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179 y en la Publicación de la Solicitud de Estados Unidos N.º 2011/0319559.

45 En determinadas realizaciones, un polioéter que contiene sulfona terminado en tiol comprende el producto de reacción de reactivos que comprende:

(a) un aducto de polioéter terminado en tiol seleccionado entre un aducto de polioéter terminado en tiol de Fórmula (4), un aducto de polioéter terminado en tiol de Fórmula (4a), y una combinación de los mismos:



55 en donde:

cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub> y -[(-CHR<sup>3</sup>)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>, en donde:

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<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y

cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR<sup>5</sup>,

65 en donde R<sup>5</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo

$C_{6-14}$  y  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ , en donde s, q, r,  $R^3$ , y X son como se definen para  $R^1$ ;  
m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6; y

5 B representa un núcleo de un agente polifuncionalizador terminado en alqueno, z-valente  $B(-V)_z$  en donde:

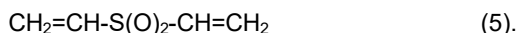
z es un número entero de 3 a 6; y

cada V es un grupo que comprende un grupo alqueno terminal; y

cada -V' se obtiene de la reacción de -V con un tiol; y

10

(b) una sulfona de Fórmula (5):



15 En ciertas realizaciones de politioéteres terminados en tiol de Fórmula (4) y Fórmula (4a), cada  $R^1$  es  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$  en donde cada X se selecciona independientemente entre -O- y -S-. En determinadas realizaciones en donde  $R^1$  es  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ , cada X es -O-, y en determinadas realizaciones, cada X es -S-. En determinadas realizaciones, cada  $R^3$  es hidrógeno.

20 En ciertas realizaciones de politioéteres terminados en tiol de Fórmula (4) y Fórmula (4a), cada  $R^1$  es  $-(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r$  en donde cada X se selecciona independientemente entre -O- y -S-. En ciertas realizaciones en donde  $R^1$  es  $-(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r$ , cada X es -O-, y en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

25 En ciertas realizaciones de politioéteres terminados en tiol de Fórmula (4) y Fórmula (4a), cada  $R^1$  en la Fórmula (2) es  $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r$ , en donde s es 2, X es O, q es 2, r es 2,  $R^2$  es etanodiol, m es 2 y n es 9.

En ciertas realizaciones de politioéteres terminados en tiol de Fórmula (4) y Fórmula (4a), cada  $R^1$  se deriva de DMDO y en ciertas realizaciones, cada  $R^1$  se deriva de DMDS.

30 En ciertas realizaciones de politioéteres terminados en tiol de Fórmula (4) y Fórmula (4a), cada m es independientemente un número entero de 1 a 3. En determinadas realizaciones, cada m es el mismo y es 1, 2, y en determinadas realizaciones, 3.

35 En ciertas realizaciones de politioéteres terminados en tiol de Fórmula (4) y Fórmula (4a), n es un número entero de 1 a 30, un número entero de 1 a 20, un número entero de 1 a 10, y en ciertas realizaciones, y un número entero de 1 a 5. Además, en determinadas realizaciones, n puede ser un número entero de 1 a 60.

En ciertas realizaciones de politioéteres terminados en tiol de Fórmula (4) y Fórmula (4a), cada p se selecciona independientemente entre 2, 3, 4, 5 y 6. En determinadas realizaciones, cada p es el mismo y es 2, 3, 4, 5 o 6.

40

En ciertas realizaciones de politioéteres terminados en tiol de Fórmula (4) y Fórmula (4a),  $R^1$  se deriva de DMDO,  $R^2$  se deriva de un divinil éter, y el agente polifuncionalizador es TAC.

Una sulfona de Fórmula (5) también se conoce como divinilsulfona.

45

Los aductos de politioéter terminados en tiol de Fórmula (4) y Fórmula (4a) y una sulfona de Fórmula (5) pueden hacerse reaccionar en presencia de un catalizador básico tal como un catalizador de amina. Los ejemplos de catalizadores de amina adecuados incluyen, por ejemplo, trietilendiamina (1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano, DABCO), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, trietilamina, 50 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7 (DBU), pentametildietiltri-aminina (PMDETA), bencildimetilamina (BDMA), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter, y N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina.

En determinadas realizaciones, un aducto de politioéter que contiene sulfona proporcionado por la presente divulgación se caracteriza por un peso equivalente de mercaptano (MEW) de aproximadamente 400 a 55 aproximadamente 4.000.

60 Se pueden usar varios métodos para preparar politioéteres terminados en tiol de Fórmula (4) y Fórmula (4a). Los ejemplos de politioéteres con funcionalidad de tiol adecuados y los métodos para su producción, 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, líneas 65 a col. 12, línea 22. Dichos politioéteres con terminación de tiol pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos terminales tiol, o polifuncionales, es decir, polímeros ramificados que tienen tres o más grupos terminales tiol. Los politioéteres con terminación de tiol adecuados se encuentra comercialmente disponibles, por ejemplo, como Permapol® P3.1E, en PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

65 En determinadas realizaciones, se puede preparar un politioéter con terminación de tiol haciendo reaccionar un politiol y un dieno tal como éter divinílico, y las cantidades respectivas de los reaccionantes usadas para preparar los

politioéteres se escogen para dar lugar a los grupos tiol terminales. Por lo tanto, en algunos casos, se pueden hacer reaccionar ( $n$  o  $>n$ , tal como  $n+1$ ) moles de un politiol, tal como un ditiol o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes y de aproximadamente 0,05 a 1 moles, como de 0,1 a 0,8 moles, de un agente de polifuncionalización con terminación de tiol con ( $n$ ) moles de un dieno, tal como éter divinílico o una mezcla de al menos dos dienos diferentes, tal como un éter divinílico. En determinadas realizaciones, un agente de polifuncionalización con terminación de tiol está presente en la mezcla de reacción en una cantidad suficiente para proporcionar un politioéter con terminación de tiol que tiene una funcionalidad promedio de 2,05 a 3, tal como de 2,1 a 2,8.

La reacción usada para preparar el politioéter con terminación de tiol puede estar catalizada por medio de un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen compuesto azo, por ejemplo compuestos de azobisnitrilo tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoílo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos, tales como agua oxigenada. La reacción también se puede llevar a cabo por irradiación con luz ultravioleta con o sin un iniciador de radicales/fotosensibilizador. También se pueden usar métodos de catálisis iónica, usando bases bien orgánicas o bien inorgánicas, por ejemplo, trietilamina, también se pueden utilizar.

Los politioéteres con terminación de tiol adecuados se pueden producir haciendo reaccionar un éter divinílico o mezclas de éteres divinílicos con un exceso de ditiol o una mezcla de ditioles.

Por lo tanto, en determinadas realizaciones, un politioéter con terminación de tiol comprende el producto de reacción de los reactivos que comprenden:

(a) un ditiol de Fórmula (8):



en donde:

$R^1$  se selecciona entre alcanodiilo  $C_{2-6}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-10}$ , heterocicloalcanodiilo  $C_{5-8}$  y  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$ ; en donde:

cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;

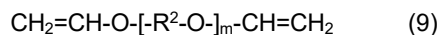
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, -NH-, y -NR- en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10; y

(b) un divinil éter de Fórmula (9):



en donde:

cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{1-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-14}$  y  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$ , en donde s, q, r,  $R^3$ , y X son como se definieron anteriormente;

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6.

Y, en determinadas realizaciones, los reactivos comprenden (c) un compuesto polifuncional tal como un compuesto  $B(-V)_z$ polifuncional, donde B, -V y z son como se definen en la presente memoria.

En determinadas realizaciones, los ditioles adecuados para usar en la preparación de politioéteres terminados en tiol incluyen aquellos que tienen la Fórmula (8), otros ditioles desvelados en el presente documento o combinaciones de cualquiera de los ditioles desvelados en el presente documento. En determinadas realizaciones, un ditiol tiene la estructura de Fórmula (8):



en donde:

$R^1$  se selecciona entre alcanodiilo  $C_{2-6}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-10}$ , heterocicloalcanodiilo  $C_{5-8}$  y  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$ ; en donde:

cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;

cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, y -NR<sup>5</sup>- en donde R<sup>5</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

5 r es un número entero de 2 a 10.

En ciertas realizaciones de un ditiol de Fórmula (8), R<sup>1</sup> es  $-\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ .

10 En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (8), X se selecciona entre -O- y -S-, y por lo tanto  $-\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$  en la Fórmula (8) es  $-\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-O-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$  o  $-\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-S-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ . En determinadas realizaciones, p y r son iguales, tales como cuando p y r son ambos dos.

En ciertas realizaciones de un ditiol de Fórmula (8), R<sup>1</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub> y  $-\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ .

15 En ciertas realizaciones de un ditiol de Fórmula (8), R<sup>1</sup> es  $-\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ , y en determinadas realizaciones X es -O-, y en determinadas realizaciones, X es -S-.

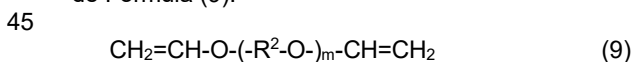
20 En determinadas realizaciones en donde R<sup>1</sup> es  $-\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ , s es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; en determinadas realizaciones, en donde s es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-; y en determinadas realizaciones, s es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-.

En determinadas realizaciones en donde R<sup>1</sup> es  $-\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ , cada R<sup>3</sup> es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, al menos un R<sup>3</sup> es metilo.

25 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, dipentendimercapto, 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 (p. ej., C<sub>1-6</sub>), un grupo alcoxi inferior y un grupo hidroxilo. Los grupos colgantes alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, alquilo lineal C<sub>1-6</sub>, alquilo ramificado C<sub>3-6</sub>, ciclopentilo y ciclohexilo.

30 Otros ejemplos de ditioles adecuados incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (en la Fórmula (8), R<sup>1</sup> es  $-\text{[-(CH}_2\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ , en donde s es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la Fórmula (8), R<sup>1</sup> es  $-\text{[-(CH}_2\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ , en donde s es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la Fórmula (8), R<sup>1</sup> es  $-\text{[-(CH}_2\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ , en donde s es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-). También es posible usar ditioles que incluyen tanto heteroátomos en la cadena principal de carbono como grupos alquilo colgantes, tales como grupos metilo. Dichos compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS sustituido con metilo, tal como HS-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH, HS-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH y DMDS sustituido con dimetilo, tal como HS-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-S-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-SH y HS-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-SH.

Los éteres divinílicos adecuados para preparar politioéteres y aductos de politioéter incluyen, por ejemplo, divinil éteres de Fórmula (9):



50 en donde R<sup>2</sup> en la Fórmula (9) se selecciona entre un grupo n-alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, un grupo alcanodiilo ramificado C<sub>3-6</sub>, un grupo cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, un grupo alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, y  $-\text{[-(CH}_2\text{)}_s\text{-O-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ , en donde s es un número entero que varía de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5 y r es un número entero de 2 a 10. En ciertas realizaciones de un divinil éter de Fórmula (9), R<sup>2</sup> es un grupo alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, un grupo alcanodiilo ramificado C<sub>3-6</sub>, un grupo cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, un grupo alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, y en determinadas realizaciones,  $-\text{[-(CH}_2\text{)}_s\text{-O-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ .

55 Los éteres divinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, tal como de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, es decir, compuestos en donde m en la Fórmula (9) es un número entero que varía de 1 a 4. En determinadas realizaciones, m en la Fórmula (9) es un número entero que varía de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de éter divinílico disponibles en el mercado que se caracterizan por un valor medio no integral para el número de unidades de oxialcanodiilo por molécula. Por lo tanto, m en la Fórmula (9) también puede tomar valores de números racionales que varían de 0 a 10,0, tal como de 1,0 a 10,0, de 1,0 a 4,0 o de 2,0 a 4,0.

60 Los ejemplos de éteres vinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, éter divinílico, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R<sup>2</sup> en la Fórmula (9) es etanodiilo y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R<sup>2</sup> en la Fórmula (9) es butanodiilo y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R<sup>2</sup> en la Fórmula (9) es hexanodiilo y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R<sup>2</sup> en la Fórmula (9) es etanodiilo y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R<sup>2</sup> en la Fórmula (9) es etanodiilo y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R<sup>2</sup> en la Fórmula (9) es etanodiilo y m es 4), ciclohexanodimetanol etanol divinil éter, éter politetrahidrofuril divinílico; monómeros de éter trivinílico, tales como éter trimetilolpropan trivinílico; monómeros de

éter tetrafuncionales, tales como éter de pentaeritritol tetravinílico; y combinaciones de dos o más de dichos monómeros de éter polivinílicos. Un éter polivinílico puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

- 5 En determinadas realizaciones, éteres de divinilo en donde  $R^2$  en la fórmula (9) es alcanodiilo  $C_{3-6}$  ramificado que se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto polihidroxi con acetileno. Los ejemplos de divinil éteres de este tipo incluyen compuestos en donde  $R^2$  en la Fórmula (9) es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo tal como  $-CH(CH_3)-$ , para el cual  $R^2$  en la Fórmula (9) es etanodiilo y  $m$  es 3,8) o un etanodiilo sustituido con alquilo.
- 10 Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en donde  $R^2$  en la Fórmula (9) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, tales como los que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

Se pueden usar dos o más tipos de monómeros de polivinil éter de fórmula (9). Por lo tanto, en determinadas realizaciones, dos ditioles de fórmula (8) y un monómero de polivinil éter de fórmula (9), un ditiole de fórmula (8) y dos monómeros de polivinil éter de fórmula (9), dos ditioles de fórmula (8) y dos monómeros de divinil éter de fórmula (9), y más de dos compuestos de uno o ambos Fórmula (8) y Fórmula (9), pueden usarse para producir varios politioéteres terminados en tiol.

15

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

20

En determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, las cantidades relativas de ditioles y éteres divinílicos se seleccionan para producir politioéteres que tienen grupos tiol terminales. Por lo tanto, un ditiole de Fórmula (8) o una mezcla de al menos dos ditiole diferentes de Fórmula (8), se hacen reaccionar con un divinil éter de Fórmula (9) o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (9) en cantidades relativas tales que la relación molar de grupos tiol a grupos vinilo es mayor que 1:1, tal como 1,1 a 2,0: 1,0.

25

La reacción entre ditioles y éteres divinílicos y/o politioles y éteres polivinílicos pueden estar catalizada por un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, azocompuestos, por ejemplo azobisnitrilos tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno. El catalizador puede ser un catalizador de radicales libres, un catalizador iónico o radiación ultravioleta. En determinadas realizaciones, el catalizador no comprende compuestos ácidos o básicos, y no produce compuestos ácidos o básicos tras la descomposición. Los ejemplos de catalizadores de radicales libres incluyen catalizadores de tipo azo, tales como Vazo®-57 (Du Pont), Vazo®-64 (Du Pont), Vazo®-67 (Du Pont), V-70® (Wako Specialty Chemicals) y V-65B® (Wako Specialty Chemicals). Los ejemplos de otros catalizadores de radicales libres son los peróxidos de alquilo, tales como el peróxido de t-butilo. La reacción también puede efectuarse por irradiación con luz ultravioleta con o sin un resto de fotoiniciación catiónica.

30

35

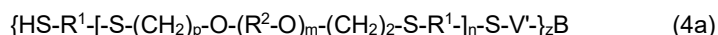
40

Los politioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación pueden prepararse combinando al menos un compuesto de Fórmula (8) y al menos un compuesto de Fórmula (9) seguido de la adición de un catalizador apropiado, y llevando a cabo la reacción a una temperatura de 30 °C a 120 °C, como 70 °C a 90 °C, durante un tiempo de 2 a 24 horas, como de 2 a 6 horas.

45

Como se divulga en el presente documento, los politioéteres con terminación de tiol pueden comprender un politioéter polifuncional, es decir, pueden tener una funcionalidad media de más de 2,0. Los politioéteres con terminación de tiol polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos que tienen la estructura de Fórmula (4a):

50



donde  $z$  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 3 a 6.

55 Los agentes polifuncionalizadores adecuados para su uso en la preparación de dichos polímeros polifuncionales con funcionalidad de tiol incluyen agentes trifuncionalizadores, es decir, compuestos en donde  $z$  es 3. Los agentes trifuncionalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanotritiol, tritioles que contienen isocianurato y combinaciones de los mismos, tal como se desvela en la Publicación de Estados Unidos N.º 2010/0010133 en los párrafos [0102]-[0105], e isocianuratos como se desvela, por ejemplo, en la Publicación de la Solicitud de Estados Unidos N.º 2011/0319559. Otros agentes polifuncionalizadores útiles incluyen éter trimetilolpropano trivinilo y los politioles descritos en las Patentes de Estados Unidos N.ºs 4.366.307; 4.609.762; y 5.225.472. También se pueden usar mezclas de agentes polifuncionalizadores.

60

Como resultado, los politioéteres que contienen sulfona proporcionados por la presente divulgación pueden tener una amplia gama de funcionalidades promedio. Por ejemplo, los agentes trifuncionalizadores pueden proporcionar funcionalidades medias de 2,05 a 3,0, tal como de 2,1 a 2,6. Se pueden conseguir intervalos más amplios de

65

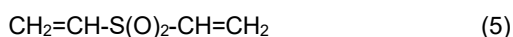
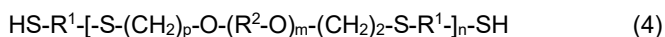
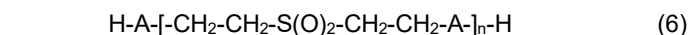
funcionalidad media usando agentes polifuncionalizadores tetrafuncionales o de funcionalidad más alta. La funcionalidad también puede verse afectada por factores tales como la estequiometría, como entenderán los expertos en la técnica.

- 5 Los politioéteres terminados en tiol y los politioéteres que contienen sulfona que tienen una funcionalidad mayor que 2,0 pueden prepararse de una manera similar a los politioéteres terminados en tiol difuncionales descritos en la Publicación de Solicitud de los Estados Unidos N.º 2010/0010133, Publicación de Solicitud de Estados Unidos N.º 2011/0319559, y Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179. En determinadas realizaciones, los politioéteres se pueden preparar combinando (i) uno o más ditioles descritos en el presente documento, con (ii) uno o más éteres divinílicos
- 10 descritos en el presente documento, y (iii) uno o más agentes polifuncionalizadores. La mezcla puede entonces hacerse reaccionar, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, para proporcionar un politioéter terminado en tiol o un politioéter que contiene sulfona que tiene una funcionalidad superior a 2,0.

- 15 En determinadas realizaciones, politioéteres incluyendo politioéteres terminados en tiol, los politioéteres que contienen sulfona, y los análogos protegidos de cualquiera de los anteriores representan politioéteres que tienen una distribución de peso molecular. En determinadas realizaciones, los politioéteres útiles pueden exhibir un peso molecular promedio en número que varía de 500 Daltons a 20.000 Daltons, en determinadas realizaciones, entre 2.000 Daltons y 5.000 Daltons, y en determinadas realizaciones, entre 3.000 Daltons y 4.000 Daltons. En determinadas realizaciones, los politioéteres útiles exhiben una polidispersión ( $P_w/M_n$ ; peso molecular medio ponderado/peso molecular promedio en
- 20 número) comprendida entre 1 y 20, y en determinadas realizaciones, de 1 a 5. La distribución del peso molecular de los politioéteres puede caracterizarse, por ejemplo, por cromatografía de permeación en gel.

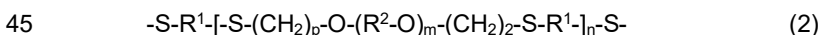
### Métodos

- 25 En general, los politioéteres que contienen sulfona terminados en tiol pueden prepararse haciendo reaccionar un politioéter terminado en tiol o una mezcla de politioéteres terminados en tiol con divinilsulfona. En determinadas realizaciones, se puede preparar un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol haciendo reaccionar un politioéter difuncional terminado en tiol o una mezcla de politioéteres terminados en tiol difuncional con divinilsulfona.
- 30 En determinadas realizaciones, los métodos para preparar un aducto de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (6), comprenden hacer reaccionar (N+1) moles de un politioéter terminado en tiol de Fórmula (4) con (N) moles de una sulfona de Fórmula (5):



40 en donde:

N es un número entero de 1 a 10;  
cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



en donde:

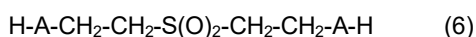
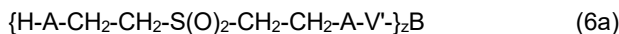
- 50 cada  $\text{R}^1$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $\text{C}_{2-10}$ , cicloalcanodiilo  $\text{C}_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $\text{C}_{6-10}$ , heterocicloalcanodiilo  $\text{C}_{5-8}$  y  $[-(\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q[-(\text{CHR}^3)_r]$ , en donde:  
s es un número entero de 2 a 6;  
q es un número entero de 1 a 5;  
r es un número entero de 2 a 10;  
cada  $\text{R}^3$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y  
55 cada X se selecciona independientemente entre  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  y  $-\text{NR}^5-$ ,

- en donde  $\text{R}^5$  se selecciona entre hidrógeno y metilo; y  
cada  $\text{R}^2$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $\text{C}_{1-10}$ , cicloalcanodiilo  $\text{C}_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $\text{C}_{6-14}$  y  $[-(\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q[-(\text{CHR}^3)_r]$ , en donde s, q, r,  $\text{R}^3$ , y X son como se definen para  $\text{R}^1$ ;  
60 m es un entero de 0 a 50;  
n es un número entero de 1 a 60;  
p es un número entero de 2 a 6.

- En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona terminados en tiol de Fórmula (6), N es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, y en ciertas realizaciones, N es 10. En ciertas realizaciones de polímeros que contienen sulfona de Fórmula (6), el peso molecular es de 200 Daltons a 2.000 Daltons. En determinadas realizaciones, los politioéteres que

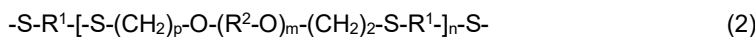
contienen sulfona terminados en tiol de Fórmula (6) comprenden una combinación de politioéteres que contienen sulfona de Fórmula (6) con diferentes valores para N. En ciertas realizaciones de politioéteres que contienen sulfona terminados en tiol de Fórmula (6), N es 1. Por lo tanto, en la práctica, cuando se prepara un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (6), las relaciones molares de politioéter terminado en tiol a divinilsulfona no necesitan ser un número entero tal que los politioéteres que contienen sulfona terminados en tiol de Fórmula (6) representen una mezcla de politioéteres que contienen sulfona terminados en tiol que tienen diferentes valores de N.

En determinadas realizaciones, los métodos para preparar un aducto de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (6a) comprenden hacer reaccionar (z) moles de un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (6) con un (1) mol de un agente polifuncionalizador de Fórmula (7):



en donde:

cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



en donde:

cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub> y  $[-(CHR^3)_s-X]_q-[-(CHR^3)_r-$ , en donde:

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<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y

cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR<sup>5</sup>-,

en donde R<sup>5</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> y  $[-(CHR^3)_s-X]_q-[-(CHR^3)_r-$ , en donde s, q, r, R<sup>3</sup>, y X son como se definen para R<sup>1</sup>;

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6; y

B representa un núcleo de un agente polifuncionalizador terminado en alqueno, z-valente B(-V)<sub>z</sub> en donde:

z es un número entero de 3 a 6;

cada V es un grupo que comprende un grupo alqueno terminal; y

cada -V'- se obtiene de la reacción de -V con un tiol.

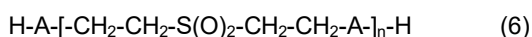
En determinadas realizaciones, la reacción entre un aducto de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol y divinilsulfona se realiza en presencia de un catalizador tal como un catalizador de amina que incluye, por ejemplo, cualquiera de los desvelados en el presente documento.

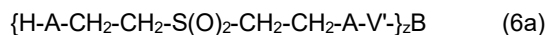
### Prepolímeros de politioéter que contienen sulfona terminados en tiol

Los aductos de politioéter que contienen sulfona terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación pueden hacerse reaccionar con éteres de dialqueno y/o agentes polifuncionalizadores terminados en alqueno para proporcionar prepolímeros de politioéter que contienen sulfona terminados en tiol. Los prepolímeros de politioéter que contienen sulfona terminados en tiol pueden combinarse con un agente de curado para proporcionar una composición curable tal como una composición sellante.

Por ejemplo, en ciertas realizaciones, un prepolímero de politioéter que contiene politioéter sulfona comprende el producto de reacción de reactivos que comprende:

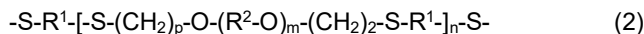
(a) un aducto de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol seleccionado entre un aducto de Fórmula (6), un aducto de Fórmula (6a) y una combinación de los mismos:





en donde

N es un número entero de 1 a 10;  
cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



en donde:

cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub> y  $[-(CHR^3)_s-X]_q[-(CHR^3)_r]$ , en donde:

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<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y

cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR<sup>5</sup>-, en donde R<sup>5</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> y  $[-(CHR^3)_s-X]_q[-(CHR^3)_r]$ , en donde s, q, r, R<sup>3</sup>, y X son como se definen para R<sup>1</sup>;

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un agente polifuncionalizador terminado en alqueno, z-valente B(-V)<sub>z</sub> en donde:

z es un número entero de 3 a 6;

cada V es un grupo que comprende un grupo alqueno terminal; y

cada -V'- se obtiene de la reacción de -V con un tiol; y

(b) un compuesto de polialqueno.

En determinadas realizaciones, un compuesto de polialqueno se selecciona entre un divinil éter o una mezcla de divinil éteres que incluye cualquiera de los desvelados en el presente documento, un agente polifuncionalizador terminado en alqueno, y una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, (a) es un aducto de Fórmula (6), y (b) es un éter polivinílico seleccionado entre un éter divinílico, un agente polifuncionalizador terminado en alqueno y una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, (a) es un aducto de Fórmula (6), y (b) es un polialqueno éter seleccionado entre DEG-DE, TAC, y una combinación de los mismos.

### Prepolímeros de politioéter que contienen sulfona protegidos

Los politioéteres que contienen sulfona se pueden adaptar para usar con una química de curado particular protegiendo o terminando un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol con un grupo funcional adecuado. Análogos de politioéteres terminados en tiol protegidos se desvelan, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179, Publicación de Solicitud de Estados Unidos N.º 2011/0319559.

Por ejemplo, en determinadas realizaciones, un politioéter que contiene sulfona tiene grupos terminales distintos de los grupos tiol sin reaccionar, tal como hidroxilo, alqueno, isocianato, amina, epoxi, un grupo funcional hidrolizable tal como un grupo alcoxisilano, un grupo sililo, un grupo aceptor de Michael, o un grupo epoxi.

Los análogos protegidos pueden prepararse mediante varios métodos conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, para obtener politioéteres que contienen sulfona protegidos, un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol puede hacerse reaccionar con un compuesto que tiene grupos terminales apropiados.

Para obtener un politioéter que contiene sulfona terminado en alqueno, un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol puede hacerse reaccionar con un compuesto que contiene un grupo alqueno terminal y un grupo isocianato tal como un grupo derivado de TMI, metacrilato de 2-isocianoetilo, o isocianato de alilo, en presencia de catalizador de dilaurato de dibutilestaño a aproximadamente 76 °C.



Se pueden preparar politioéteres que contienen sulfona terminados en sililo, por ejemplo, haciendo reaccionar un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol con un isocianatoalquiltrialcoxisilano tal como un 3-isocianatopropiltrimetoxisilano o 3-isocianatopropiltriethoxisilano en presencia de dilaurato de dibutylestano a una temperatura de aproximadamente 76 °C para dar el sulfato de poliuretano correspondiente.

5 Se pueden preparar politioéteres que contienen sulfona terminados con epoxi, por ejemplo, haciendo reaccionar un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol en presencia de un monoepóxido tal como alil glicidil éter para proporcionar el politioéter que contiene sulfona terminado en epoxi correspondiente.

10 Se puede preparar politioéter que contiene sulfona terminado en amina, por ejemplo, haciendo reaccionar un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol con un 4-amino butil vinil éter monofuncional con un iniciador de radicales libres. Alternativamente, se puede obtener un politioéter que contiene sulfona terminado en amina haciendo reaccionar un politioéter que contiene sulfona terminado en isocianato con una diamina tal como 4-(aminometil)anilina para proporcionar el politioéter que contiene sulfona terminado en amina correspondiente. El politioéter que contiene sulfona  
15 terminada en amina también se puede obtener haciendo reaccionar un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol con un benzoato sustituido con amino tal como etil-4-aminobenzoato en presencia de Bu<sub>2</sub>SnO o NaOMe a temperatura elevada para proporcionar el correspondiente politioéter que contiene sulfona terminado en amina.

20 Se puede preparar politioéter que contiene sulfona terminado en isocianato, por ejemplo, haciendo reaccionar un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol con un diisocianato tal como TDI, Isonate™ 143L (diisocianato de difenilmetano modificado con policarbodiimida), Desmodur® N3400 (1,3-diazetidina-2,4-diona, 1,3-bis(6-isocianatohexilo)-), IPDI (diisocianato de isoforona) o Desmodur® W (H<sub>12</sub>MDI) opcionalmente en presencia de un catalizador tal como dilaurato de dibutylestano a una temperatura de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 80 °C. El politioéter que contiene sulfona terminado en isocianato puede usarse como intermedio en la síntesis de otros  
25 politioéteres que contienen sulfona modificados terminalmente tales como ciertos politioéter que contienen sulfona terminal y amina.

### Composiciones

30 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más politioéteres que contienen sulfona y/o más prepolímeros de politioéter que contienen sulfona. Las composiciones curables incluyen además un agente de curado. Las composiciones pueden incluir además aditivos, catalizadores, cargas y/u otros polímeros que contienen azufre.

35 Un agente de curado adecuado se selecciona para que sea reactivo con los grupos terminales del politioéter que contiene sulfona.

40 En ciertas realizaciones en donde un politioéter o prepolímero que contiene sulfona se termina con grupos tiol, un agente de curado adecuado es un poliepóxido. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen, por ejemplo, resinas de poliepóxido tales como diepóxido de hidantoína, éter diglicídico de bisfenol-A, éter diglicídico de bisfenol-F, epóxidos de tipo Novolac® como DEN™ 438 (Dow Chemical Company), determinadas resinas epoxidadas insaturadas y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Un poliepóxido se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos epoxi reactivos. En determinadas realizaciones, un agente de curado epoxi se selecciona entre EPON™ 828 (Momentive Specialty Chemicals, Inc), DEN™ 431 (Dow Chemical Company), y una combinación de los mismos. Los  
45 ejemplos de agentes de curado útiles que son reactivos con grupos tiol incluyen diepóxidos.

50 En determinadas realizaciones, un agente de curado de poli epoxi comprende un polímero con función epoxi. Los ejemplos de polímeros con función epoxi adecuados incluyen los polímeros poliformales con función epoxi desvelados en la Solicitud de Estados Unidos N.º 13/050.988 y polímeros de politioéter con función epoxi desvelados en la Patente de Estados Unidos N.º 7.671.145. En general, cuando se usa como agente de curado, un polímero con función epoxi tiene un peso molecular inferior a aproximadamente 2.000 Daltons, menos de aproximadamente 1.500, Daltons, menos de aproximadamente 1.000 Daltons, y en ciertas realizaciones, menos de unos 500 Daltons.

55 En determinadas realizaciones, un poliepoxi puede comprender de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso de la composición, de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 8 % en peso, de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 6 % en peso, y en ciertas realizaciones, de aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, en donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos de la composición.

60 En ciertas realizaciones en donde un politioéter o prepolímero que contiene sulfona está terminado con grupos tiol, un agente de curado adecuado es un compuesto insaturado tal como un éster acrílico o metacrílico de un polioli, compuestos de resinas sintéticas insaturadas o naturales, cianurato de trialilo y derivados olefínicos terminados de compuestos que contienen azufre tales como politioéteres.

65 En determinadas realizaciones, tal como cuando se usan politioéteres o prepolímeros que contienen sulfona con amina y/o hidroxilo, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un agente de curado de

isocianato. Los ejemplos de agentes de curado de isocianato adecuados incluyen isocianato de alilo, isocianato de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo, diisocianato de tolueno y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los agentes de curado de isocianato están disponibles en el mercado e incluyen, por ejemplo, productos con los nombres comerciales Baydur® (Bayer MaterialScience), Desmodur® (Bayer MaterialScience), Solubond® (DSM), ECCO (ECCO), Vestanat® (Evonik), Irodur® (Huntsman), Rhodocoat™ (Perstorp) y Vanchem® (V.T. Vanderbilt). En determinadas realizaciones, un agente de curado de poliisocianato comprende grupos isocianato que son reactivos con grupos tiol y que son menos reactivos con grupos aceptores de Michael.

En determinadas realizaciones, un agente de curado de isocianato comprende un polímero con funcionalidad de isocianato. Los ejemplos de polímeros con funcionalidad isocianato adecuados incluyen los polímeros poliformales con funcionalidad isocianato desvelados en la solicitud de Estados Unidos N.º 13/051.002. En general, cuando se usa como agente de curado, un polímero con funcionalidad isocianato tiene un peso molecular inferior a aproximadamente 2.000 Daltons, menos de aproximadamente 1.500, Daltons, menos de aproximadamente 1.000 Daltons, y en ciertas realizaciones, menos de unos 500 Daltons.

En dichas composiciones, un agente de curado de isocianato puede comprender de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso de la composición, de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 8 % en peso, de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 6 % en peso, y en ciertas realizaciones, de aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 5 % en peso de la composición, en donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos de la composición.

En determinadas realizaciones, como cuando se usan politioéteres o prepolímeros que contienen sulfona terminados en isocianato, Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un agente de curado de amina. Los ejemplos de agentes de curado útiles que son reactivos con grupos isocianato incluyen diaminas, poliaminas, politioles, y polioles, incluidos los divulgados en el presente documento.

Los ejemplos de agentes de curado de amina adecuados incluyen poliisocianatos que tienen grupos principales elegidos entre grupos uretano (-NH-C(O)-O-), grupos tiouretano (-NH-C(O)-S-), grupos tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), enlaces ditiouretano (-NH-C(S)-S-), y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

En determinadas realizaciones, como cuando se usan politioéteres o prepolímeros que contienen sulfona terminados con aceptor Michael, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un agente de curado seleccionado entre un tiol monomérico, un politiol, una poliamina y una poliamina bloqueada.

Los agentes de curado útiles en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen compuestos que son reactivos con los grupos terminales del politioéter que contiene sulfona, tales como los compuestos que son reactivos con grupos hidroxilo, grupos alqueno, grupos epoxi, grupos tiol, grupos amina o grupos isocianato.

Los ejemplos de agentes de curado útiles que son reactivos con grupos hidroxilo incluyen diisocianatos y poliisocianatos, cuyos ejemplos se desvelan en el presente documento.

Los ejemplos de agentes de curado útiles que son reactivos con grupos alqueno incluyen ditioles y politioles, cuyos ejemplos se desvelan en el presente documento.

El politioéter que contiene sulfona terminado en sililo proporcionado por la presente divulgación puede hidrolizarse en presencia de autopolimerización que induce agua mediante condensación. Los catalizadores para usar con politioéter que contiene sulfona terminado en sililo incluyen compuestos de organotitanio tales como tetraisopropoxititanio, *tert*-butoxititanio, di(isopropoxi)bis(etilacetoacetato)titanio, y di(isopropoxi)bis(acetilacetoacetato)titanio; compuestos de organoestaño, dilaurato de dibutilestaño, bisacetilacetoacetato de dibutilestaño, y octilato de estaño; dicarboxilatos de metal tales como dioctilato de plomo; compuestos de organocirconio, tales como tetraacetil-acetonato de circonio; y compuestos de organoaluminio tales como triacetil-acetonato de aluminio. Otros ejemplos de catalizadores adecuados para el curado con humedad incluyen diisopropoxi bis(etil acetoacetato)titanio, diisopropoxi bis(acetil acetato)titanio, y dibutoxi bis(metil acetoacetato)titanio. Se puede apreciar que dado que el agente de curado para el politioéter que contiene sulfona terminado en sililo puede ser la humedad atmosférica, no es necesario incluir un agente de curado en una composición curable que contiene politioéter que contiene sulfona terminado en sililo. Por lo tanto, las composiciones que comprenden politioéter que contiene sulfona terminado en sililo y un agente de curado para el grupo sililo se refieren a la humedad atmosférica.

Los ejemplos de agentes de curado útiles que son reactivos con grupos epoxi terminales incluyen aminas tales como dietilentriamina (DTA), trietilentetramina (TTA), tetraetilenpentamina (TEPA), dietilaminopropilamina (DEAPA), N-aminoetilpiperazina (N-AEP), isoforonadiazina (IPDA), m-xilenodiamina, diaminodifenilmetano (DDM), diaminodifenilsulfona (DDS); aminas aromáticas, ketimina; poliaminas; poliamidas; resinas fenólicas; anhídridos tales como anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico, anhídrido benzofenona tetracarboxílico, bistrimelitato de etilenglicol, tristrimelitato de glicerol, anhídrido maleico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico; polimercaptanos; polisulfuros; agentes de curado de ultravioleta tales como hexafluorofosfato de difenilyodinio, hexafluorofosfato de trifenilsulfonio; y otros agentes de

curado conocidos por los expertos en la materia.

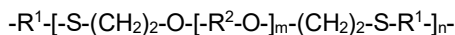
Los ejemplos de agentes de curado útiles que son reactivos con grupos amina incluyen poliisocianatos poliméricos, ejemplos no limitativos de los cuales incluyen poliisocianatos que tienen enlaces troncales elegidos entre enlaces uretano (-NH-C(O)-O-), enlaces tiouretano (-NH-C(O)-S-), enlaces tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), enlaces ditiouretano (-NH-C(S)-S-), y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

Los ejemplos de agentes de curado útiles que son reactivos con grupos isocianato incluyen diaminas, poliaminas, politioles, y polioles, incluidos los divulgados en el presente documento.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden contener de aproximadamente 90 % a aproximadamente 150 % de la cantidad estequiométrica, de aproximadamente 95 % a aproximadamente 125 %, y en ciertas realizaciones, de aproximadamente 95 % a aproximadamente 105 % de la cantidad de los agentes de curado seleccionados.

### Polímeros adicionales que contienen azufre

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden, además de un politioéter o prepolímero que contiene sulfona, o un producto de reacción de cualquiera de las reacciones desveladas en el presente documento, o una combinación de cualquiera de los anteriores, uno o más polímeros que contienen azufre adicional. Un polímero que contiene azufre puede ser cualquier polímero que contiene al menos un átomo de azufre en la unidad de repetición, incluyendo, pero sin limitación, tioles poliméricos, politioles, tioéteres, politioéteres, poliformilos, y polisulfuros. Un "tiol", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que comprende un grupo tiol o mercaptano, es decir, un grupo "SH", bien como el único grupo funcional o en combinación con otros grupos funcionales, tal como grupos hidroxilo, como en el caso de, por ejemplo, tioglicerol. Un politiol se refiere a un compuesto tal que tiene más de un grupo SH, tal como un ditiol o un tiol de funcionalidad superior. Tales grupos son generalmente terminales y/o colgantes de modo que tienen un hidrógeno activo que es reactivo con otros grupos funcionales. Como se usa en el presente documento, el término "polisulfuro" se refiere a cualquier compuesto que comprende un enlace azufre-azufre (-S-S-). Un poliol puede comprender un sulfuro tanto en el extremo como colgante (-SH) y un átomo de azufre no reactivo (-S- o -S-S-). Por lo tanto, el término poliol abarca por lo general politioéteres y polisulfuros. Los ejemplos de polímeros que contienen azufre útiles adecuados en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen, por ejemplo, los divulgados en las patentes de Estados Unidos con números 6,172,179, 6,509,418, y 7,009,032. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un politioéter que tiene la estructura:



en donde R<sup>1</sup> se selecciona entre un alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, cicloalcanoalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, -[(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub> y -[(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub> en donde al menos una unidad -CH<sub>2</sub>- está sustituida con un grupo metilo; R<sup>2</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, cicloalcanoalcanodiilo C<sub>6-10</sub> y -[(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>; X se selecciona entre O, S, y -NR<sup>5</sup>-, en donde R<sup>5</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo; m es un entero de 0 a 10; n es un número entero de 1 a 60; p es un número entero de 2 a 6; q es un número entero de 1 a 5 y r es un número entero de 2 a 10. Dichos politioéteres se describen en la patente de EE.UU. n.º 6.172.179 en la col. 2, línea 29 a la col. 4, línea 34.

El uno o más polímeros adicionales que contienen azufre pueden ser difuncionales o multifuncionales, por ejemplo, que tienen de 3 a 6 grupos terminales, o una mezcla de los mismos.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 90 % en peso de un polímero que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación, de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 80 % en peso, de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 70 % en peso, y en ciertas realizaciones de aproximadamente 40 % en peso a aproximadamente 60 % en peso, donde % en peso se basa en el peso total de todos los componentes no volátiles de la composición (es decir, el peso seco).

Como se usa en el presente documento, el término polisulfuro se refiere a un polímero que contiene uno o más enlaces sulfuro, es decir, enlaces -S<sub>x</sub>-, en donde x es de 2 a 4, en la cadena principal del polímero y/o en posiciones colgantes en la cadena del polímero. En determinadas realizaciones, el polímero de polisulfuro tendrá dos o más enlaces azufre-azufre. Los polisulfuros adecuados están disponibles en el mercado, por ejemplo, en Akzo Nobel y Toray Fine Chemicals con los nombres Thiokol-LP y Thioplast®. Los productos Thioplast® están disponibles en un amplio intervalo de pesos moleculares que oscilan, 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 la velocidad de curado del polímero, aumentando la velocidad de curado con el peso molecular.

Se describen prepolímeros poliformales útiles en aplicaciones de sellantes aeroespaciales, por ejemplo, en la publicación de Estados Unidos N.º 2012/0234205 y la publicación de Estados Unidos N.º 2012/0238707.

5 En determinadas realizaciones, el polímero que contiene azufre se selecciona entre un politioéter y un polisulfuro, y una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter, y en determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro. Un 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, un polímero que contiene azufre tiene una funcionalidad media de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3, y en determinadas realizaciones, entre 2,05 a 2,5. Por ejemplo, un polímero que contiene azufre puede seleccionarse entre un polímero difuncional que contiene azufre, un polímero trifuncional que contiene azufre y una combinación de los mismos.

15 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir uno o más catalizadores. Se puede seleccionar un catalizador como apropiado para la química de curado empleada. En determinadas realizaciones, por ejemplo, cuando se curan politioéteres o prepolímeros y poliepóxidos que contienen sulfona terminados en tiol, el catalizador es un catalizador de amina. El catalizador de curado puede estar presente en una cantidad de un 0,1 a un 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano (DABCO®, comercialmente disponible de Air Products, Chemical Additives Division, Allentown, Pa.) y DMP-30® (una composición acelerante que incluye 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

25 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden uno o más promotores de adhesión. Uno o más promotores de adhesión pueden estar presente en una cantidad de un 0,1 % en peso a un 15 % en peso de una composición, menos de un 5 % en peso, menos de un 2 % en peso y en determinadas realizaciones, menos de un 1 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Los ejemplos de promotores de adhesión incluyen compuestos fenólicos, tales como resina fenólica Methylon® y organosilanos, tales como silanos con funcionalidad epoxi, mercapto o amino, tales como Silquest® A-187 y Silquest® A-1100. Otros promotores de adhesión útiles resultan conocidos en la técnica.

30 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más tipos diferentes de carga. Las cargas adecuadas incluyen las comúnmente conocidas en la técnica, que incluyen cargas inorgánicas, tales como negro de carbón y carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), sílice, polímeros en polvo y cargas ligeras. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la patente de EE.UU. n.º 6.525.168. En determinadas realizaciones, una composición incluye de un 5 % en peso a un 60 % en peso de la carga o combinación de cargas, de un 10 % en peso a un 50 % en peso, y en determinadas realizaciones, de un 20 % en peso a un 40 % en peso, basado 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. 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 curado y/o el catalizador.

45 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga de baja densidad. Como se usa en el presente documento, baja densidad, cuando se usa con referencia a dichas 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 oscilar entre 0,1 y 0,7 e incluyen, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliácrlatos y poliolefinas y microesferas de sílice que tienen tamaños de partícula comprendidos entre 5 y 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 recubierto de carbonato de calcio que tienen un peso específico de 0,13 (Dualite® 6001AE) y microesferas de copolímero de acrilonitrilo recubierto 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 en AkzoNobel) o microesferas de polímero de baja densidad Dualite® (disponibles en Henkel). En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga ligeras que comprenden una superficie exterior recubierta de un revestimiento delgado, tales como las descritas en la Publicación de Estados Unidos N.º 2010/0041839 en los párrafos [0016]-[0052].

65 En determinadas realizaciones, una carga de baja densidad comprende menos de 2 % en peso de una composición, menos de 1,5% en peso, menos de 1,0% en peso, menos de 0,8 % en peso, menos de 0,75 % en peso, menos de 0,7 % en peso y en determinadas realizaciones, menos de 0,5 % en peso de una composición, en donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos secos 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, la gravedad específica 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 0,8. En determinadas realizaciones, la gravedad específica de una composición es inferior a aproximadamente 0,9, menos de

5 aproximadamente 0,8, menos de aproximadamente 0,75, menos de aproximadamente 0,7, menos de aproximadamente 0,65, menos de aproximadamente 0,6, y en ciertas realizaciones, menos de aproximadamente 0,55.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden una carga conductora de la electricidad. La conductividad eléctrica y la efectividad de blindaje EMI/RFI se pueden transmitir a la

10 composición incorporando materiales conductores dentro del polímero. Los elementos conductores pueden incluir, por ejemplo, partículas metálicas o chapadas en metal, tejidos, mallas, fibras y combinaciones de los mismos. El metal puede estar en forma de, por ejemplo, filamentos, partículas, escamas o esferas. Ejemplos de metales incluyen cobre, níquel, plata, aluminio, estaño y acero. Otros materiales conductores que pueden usarse para transmitir efectividad de blindaje EMI/RFI a las composiciones de polímero incluyen partículas conductoras o fibras que comprenden carbono

15 o grafito. También se pueden usar polímeros conductores tales como politiofenos, polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno)vinileno, sulfuro de polifenileno, polifenileno y poliacetileno.

Los ejemplos de cargas no conductoras de electricidad incluyen materiales tales como, pero sin limitación, carbonato de calcio, mica, poliamida, sílice pirógena, polvo de tamiz molecular, microesferas, dióxido de titanio, creta, negros

20 alcalinos, celulosa, sulfuro de cinc, espato pesado, óxidos alcalinotérreos, hidróxidos alcalinotérreos, y similares. Las cargas también incluyen materiales de hueco de banda, como sulfuro de cinc y compuestos de bario inorgánicos. En determinadas realizaciones, una composición de base conductora de la electricidad puede comprender una cantidad de carga no conductora de la electricidad que comprende entre 2 % en peso y 10 % en peso basado en el peso total de la composición de base, y en determinadas realizaciones, puede oscilar entre 3 % en peso a 7 % en peso. En determinadas realizaciones, una composición de agente de curado puede comprender una cantidad de carga

25 eléctricamente no conductora que varía de menos del 6 % en peso y en ciertas realizaciones que varía del 0,5 % al 4 % en peso, basado en el peso total de la composición de agente de curado.

Las cargas usadas para impartir conductividad eléctrica y eficacia de protección EMI/RFI a las composiciones de

30 polímeros se conocen bien en la técnica. Los ejemplos de cargas eléctricamente conductoras incluyen cargas a base de metales nobles eléctricamente conductores tales como plata pura; metales nobles chapados en metales nobles tales como el oro chapado en plata; metales no nobles chapados en metales nobles tales como cobre, chapado en plata, níquel o aluminio, por ejemplo, partículas de núcleo de aluminio chapado en plata o partículas de cobre chapado en platino; vidrio, plástico o cerámica chapados en metales nobles tales como microesferas de vidrio chapado en plata,

35 aluminio chapado en metal noble o microesferas de plástico chapadas en metal noble; mica chapada en metal noble; y otras de dichas cargas conductoras de metal noble. También se pueden usar materiales basados en metales no nobles e incluyen, por ejemplo, metales no nobles chapados en metales no nobles tales como partículas de hierro recubierto de cobre o cobre chapado en níquel; metales no nobles, por ejemplo, cobre, aluminio, níquel, cobalto; metales no nobles no chapados, por ejemplo, grafito chapado en níquel y materiales no metálicos tales como negro de carbón y grafito. Las combinaciones de cargas conductoras de la electricidad también se pueden usar para

40 satisfacer la conductividad deseada, la efectividad de blindaje EMI/RFI, la dureza y otras propiedades adecuadas para una aplicación particular.

La forma y el tamaño de las cargas conductoras de electricidad usadas en las composiciones de la presente divulgación pueden ser de cualquier forma y tamaño apropiados para impartir eficacia de protección EMI/RFI a la

45 composición curada. Por ejemplo, las cargas pueden tener cualquier forma que se use generalmente en la fabricación de cargas conductoras de la electricidad, que incluyen esféricas, copos, plaquetas, partículas, polvo, irregulares, y similares. En determinadas composiciones selladoras de la divulgación, una composición de base puede comprender grafito recubierto de Ni como una partícula, polvo o escama. En determinadas realizaciones, la cantidad de grafito

50 recubierto de Ni en una composición base puede oscilar entre 40 % en peso y 80 % en peso, y en determinadas realizaciones puede oscilar entre 50 % en peso y 70 % en peso, basado en el peso total de la composición de base. En determinadas realizaciones, una carga conductora de la electricidad puede comprender fibra de Ni. La fibra de Ni puede tener un diámetro que varía de 10  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$  y una longitud que varía de 250  $\mu\text{m}$  a 750  $\mu\text{m}$ . Una composición de base puede comprender, por ejemplo, una cantidad de fibra de Ni comprendida entre 2 % en peso y 10 % en peso,

55 y en determinadas realizaciones, entre 4 % en peso y 8 % en peso, basado en el peso total de la composición de base.

Las fibras de carbono, particularmente las fibras de carbono grafitizadas, también se pueden usar para transmitir conductividad eléctrica a las composiciones de la presente divulgación. Las fibras de carbono formadas por métodos

60 de pirólisis en fase de vapor y grafitizadas por tratamiento térmico y que son huecas o sólidas con un diámetro de fibra comprendido entre 0,1 micrómetros a varios micrómetros, tienen una alta conductividad eléctrica. Como se desvela en la Patente de Estados Unidos N.º 6.184.280, microfibras de carbono, los nanotubos o las fibrillas de carbono que tienen un diámetro exterior de menos de 0,1  $\mu\text{m}$  a decenas de nanómetros se pueden usar como cargas conductoras de electricidad. Un ejemplo de fibra de carbono grafitada adecuada para composiciones conductoras de la presente

65 divulgación incluye PANEX 30MF (Zoltek Companies, Inc., St. Louis, Mo.), una fibra redonda de 0,921  $\mu\text{m}$  de diámetro que tiene una resistividad eléctrica de 0,00055  $\Omega\text{-cm}$ .

El tamaño medio de partícula de una carga conductora de la electricidad puede estar dentro de un intervalo útil para transmitir conductividad eléctrica a una composición basada en polímero. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el tamaño de partícula de una o más cargas puede variar de 0,25  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$ , en ciertas realizaciones puede variar de 0,25  $\mu\text{m}$  a 75  $\mu\text{m}$ , y en ciertas realizaciones puede variar de 0,25  $\mu\text{m}$  a 60  $\mu\text{m}$ . En determinadas realizaciones, la composición de la presente divulgación puede comprender Ketjenblack® EC-600 JD (Akzo Nobel, Inc., Chicago, Ill.), un negro de humo eléctricamente conductor caracterizado por una absorción de yodo de 1000-11500 mg/g (método de ensayo J0/84-5) y un volumen de poro de 480-510  $\text{cm}^3/100\text{ g}$  (absorción de DBP, KTM 81-3504). En determinadas realizaciones, una carga de negro de humo eléctricamente conductora es Black Pearls® 2000 (Cabot Corporation, Boston, MA).

En determinadas realizaciones, los polímeros conductores de la electricidad se pueden usar para transmitir o modificar la conductividad eléctrica de las composiciones de la presente divulgación. Se sabe que los polímeros que tienen átomos de azufre incorporados en grupos aromáticos o adyacentes a dobles enlaces, tales como en el sulfuro de polifenileno y politiofeno, son conductores de la electricidad. Otros polímeros conductores de la electricidad incluyen, por ejemplo, polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno)vinileno y poliactileno. En determinadas realizaciones, los polímeros que contienen azufre que forman una composición básica pueden ser polisulfuros y/o politioéteres. Por tanto, los polímeros que contienen azufre pueden comprender grupos de azufre aromáticos y átomos de azufre adyacentes a enlaces dobles conjugados tales como grupos vinilciclohexeno-dimercaptodioxaoctano, para mejorar la conductividad eléctrica de las composiciones de la presente divulgación.

Las composiciones de la presente divulgación pueden comprender más de una carga conductora de la electricidad y la más de una carga conductora de la electricidad pueden ser del mismo o diferentes materiales y/o formas. Por ejemplo, una composición selladora puede comprender fibras de Ni conductoras de la electricidad, y grafito recubierto de Ni conductor de la electricidad en forma de polvo, partículas o escamas. La cantidad y tipo de carga conductora de la electricidad se puede seleccionar para producir una composición selladora que, cuando se curan, exhibe una resistencia de lámina (resistencia de cuatro puntos) de menos de 0,50  $\Omega/\text{cm}^2$  y en ciertas realizaciones, una resistencia de la lámina inferior a 0,15  $\Omega/\text{cm}^2$ . La cantidad y el tipo de carga también se pueden seleccionar para proporcionar una protección EMI/RFI eficaz en un intervalo de frecuencias de 1 MHz a 18 GHz para una abertura sellada usando una composición sellante de la presente divulgación.

La corrosión galvánica de superficies metálicas diferentes y las composiciones conductoras de la presente divulgación se pueden minimizar o evitar añadiendo inhibidores de corrosión a la composición, y/o seleccionando cargas conductoras adecuadas. En determinadas realizaciones, los inhibidores de la corrosión incluyen cromato de estroncio, cromato de calcio, cromato de magnesio y combinaciones de los mismos. La patente de los Estados Unidos N.º 5.284.888 y la patente de Estados Unidos N.º 5.270.364 desvelan el uso de triazoles aromáticos para inhibir la corrosión de las superficies de aluminio y acero. En determinadas realizaciones, se puede usar un eliminador de oxígeno de sacrificio tal como Zn como inhibidor de corrosión. En determinadas realizaciones, el inhibidor de corrosión puede comprender menos del 10 % en peso del peso total de la composición eléctricamente conductora. En determinadas realizaciones, el inhibidor de corrosión puede comprender una cantidad que varía del 2 % en peso al 8 % en peso del peso total de la composición eléctricamente conductora. La corrosión entre superficies metálicas diferentes también puede minimizarse o evitarse mediante la selección del tipo, cantidad y propiedades de las cargas conductoras que comprenden la composición.

En determinadas realizaciones, un politioéter que contiene sulfona y/o un prepolímero de politioéter que contiene sulfona puede comprender de aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 90 % en peso de una composición, de aproximadamente 60 % en peso a aproximadamente 90 % en peso, de aproximadamente 70 % en peso a aproximadamente 90 % en peso, y en ciertas realizaciones, de aproximadamente 80 % en peso a aproximadamente 90 % en peso de la composición, en donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos secos de la composición.

La 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-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO®) y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Cuando se usan, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad comprendida, por ejemplo, de aproximadamente 0 % a 60 % en peso. En determinadas realizaciones, Los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad que varía de aproximadamente 25 % a 60 % en peso.

## 60 Usos

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar, por ejemplo, en sellantes, recubrimientos, 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, tal 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 tal como el aspecto, la adhesión, la humectabilidad, 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.

En determinadas realizaciones, composiciones, tales como sellantes, pueden proporcionarse como composiciones multienvase, tales como composiciones de dos envases, en donde un envase comprende uno o más polioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación y un segundo paquete comprende uno o más epoxis polifuncionales que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación. Los aditivos y/u otros materiales se pueden añadir a cualquier envase según se desee o sea necesario. Los dos envases se pueden combinar y mezclar antes de su uso. En determinadas realizaciones, la vida útil de uno o más polioéteres y epoxis mixtos con terminación de tiol es al menos 30 minutos, al menos 1 hora, al menos 2 horas, y en determinadas realizaciones, más de 2 horas, en donde el tiempo de vida útil se refiere al periodo de tiempo en que la composición mixta sigue siendo adecuada para su uso como sellante después de la mezcla.

Las composiciones, incluidos 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 los expertos en la técnica.

Además, 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 selladora 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 sellador, para proporcionar una abertura sellada.

En determinadas realizaciones, una composición se puede curar en condiciones ambientales, en donde las condiciones ambientales se refieren a una temperatura de 20 °C a 25 °C y 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 del 0 % de humedad relativa al 100 % de humedad relativa. 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 ciertas realizaciones, al menos 50 °C. En ciertas realizaciones, una composición se puede curar a temperatura ambiente, por ejemplo, 25 °C. En ciertas realizaciones, una composición se puede curar con la exposición a radiación actínica, tal como radiación ultravioleta. Como también se apreciará, los métodos se pueden usar para sellar aberturas en vehículos aeroespaciales que incluyen aeronaves y vehículos aeroespaciales.

En determinadas realizaciones, la composición logra un curado sin pegajosidad en menos de aproximadamente 2 horas, menos de aproximadamente 4 horas, menos de aproximadamente 6 horas, menos de aproximadamente 8 horas, y en ciertas realizaciones, menos de aproximadamente 10 horas, a una temperatura de menos de aproximadamente 93 °C (200 °F).

El tiempo para formar un sello viable usando composiciones curables de 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 de la presente divulgación desarrollan resistencia a la adhesión dentro de las 24 horas a 30 horas, y el 90 % de la resistencia de adhesión completa se desarrolla de 2 días a 3 días, después del mezclado y la aplicación a una superficie. En general, la resistencia de adhesión completa, así como otras propiedades de las composiciones curadas de la presente divulgación, se desarrollaron completamente dentro de los 7 días siguientes al mezclado y la aplicación de una composición curable a una superficie.

Las composiciones curadas divulgadas en la presente memoria, tales como los sellantes curados, muestran propiedades aceptables para su uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, es deseable que los sellantes usados en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales muestren las siguientes propiedades: resistencia al despegado superior a 3,5 N/mm (20 libras por pulgada lineal (pli)) en sustratos de la especificación de material aeroespacial (AMS) 3265B determinados en condiciones secas, después de inmersión en JRF durante 7 días, y después de inmersión en una solución de NaCl al 3 % de acuerdo con las especificaciones del ensayo AMS 3265B; resistencia a la tracción entre 2,1 MPa (300 libras por pulgada cuadrada (psi)) y 2,8 MPa (400 psi); resistencia al desgarro mayor de 8,7 N/mm (50

libras por pulgada lineal (pli)); estiramiento entre un 250 % y un 300 %; y una dureza superior a 40 durómetro A. Estas y otras propiedades de sellantes curados adecuados para aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales se desvelan en la norma AMS 3265B. También es deseable que, cuando se curan, las composiciones de la presente divulgación usadas en aplicaciones de aviación y aeronaves exhiben un aumento de volumen porcentual no mayor del 25 % después de inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y presión ambiental en JRF tipo 1. Otras propiedades, intervalos y/o umbrales pueden ser adecuados para otras aplicaciones de sellado.

En determinadas realizaciones, por lo tanto, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Como se usa en el presente documento, el término "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 exhibe un porcentaje de aumento de volumen no mayor al 40 %, en algunos casos no mayor de un 25 %, en algunos casos no más del 20 %, en otros casos más no mayor de un 10 %, después de inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiental en Jet Reference Fluid (JRF) Tipo I de acuerdo con métodos similares a los descritos en ASTM D792 (American Society for Testing and Materials) o AMS 3269 (Aerospace Material Specification). El Jet Reference Fluid JRF Tipo I, que se utiliza 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 AMS 2629, publicado el 1 de julio de 1989, § 3.1.1 etc., disponible en SAE (Society of Automotive Engineers)).

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas en la presente memoria proporcionan un producto curado, tal como un sellante, exhibiendo un alargamiento a la tracción de al menos 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 AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 7.7.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que exhibe una resistencia al cizallamiento superpuesto de más de 1,4 MPa (200 psi), como al menos 1,5 MPa (220 psi), al menos 1,7 MPa (250 psi), y, en algunos casos, al menos 2,8 MPa (400 psi), cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en 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 como se establece en la norma AMS 3277.

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

En determinadas realizaciones, una composición sellante conductora de la electricidad proporcionada por la presente divulgación exhibe las siguientes propiedades medidas a temperatura ambiente después de la exposición a 260 °C (500 °F) durante 24 horas: una resistividad superficial de menos de 1 ohmios/cuadrado, una resistencia a la tracción mayor que 1,4 MPa (200 psi), un alargamiento mayor al 100 % y un fallo cohesivo del 100 % medido de acuerdo con MIL-C-27725.

En determinadas realizaciones, un sellador curado proporcionado por la presente divulgación muestra las siguientes propiedades cuando se cura durante 2 días a temperatura ambiente, 1 día a 60 °C (140 °F) y 1 día a 93 °C (200 °F): una dureza seca de 49, una resistencia a la tracción de 428 psi y un alargamiento de 266 %; y después de 7 días en JRF, una dureza de 36, una resistencia a la tracción de 2,2 MPa (312 psi) y un alargamiento de 247 %.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación exhiben una dureza Shore A (curación de 7 días) mayor que 10, mayor que 20, mayor que 30, y en determinadas realizaciones, mayor que 40; una resistencia a la tracción mayor que 68,9 KPa (10 psi), mayor que 689 KPa (100 psi), mayor que 1,4 MPa (200 psi), y en ciertas realizaciones, mayor que 3,4 MPa (500 psi); un alargamiento mayor que 100 %, más de 200 %, mayor que 500 %, y en ciertas realizaciones, mayor que 1.000 %; y un hinchamiento después de exposición a JRF (7 días) menor que 20 %.

## Ejemplos

Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se ilustran además por referencia a los siguientes ejemplos, que describen la síntesis, propiedades y usos de ciertos politioéteres que contienen sulfona y composiciones que comprenden sulfona.

### Ejemplo 1

#### Aducto de politioéter terminado en tiol

En un matraz de 250 ml, de fondo redondo de 3 bocas equipado con una sonda térmica, un agitador mecánico y una entrada de nitrógeno (N<sub>2</sub>), se cargaron 76,57 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxoctano (DMDO) y 44,30 g de dietilenglicol divinil éter. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 20 minutos. La mezcla se calentó luego a 77 °C y se



añadieron 202 mg de Vazo™-67 (Dupont). La mezcla de reacción se mantuvo a 77 °C durante 8 horas. El progreso de la reacción se controló por peso equivalente de mercaptano (MEW). El MEW final fue 465.

### Ejemplo 2

5

#### Aducto de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol

En un matraz de 250 ml, de fondo redondo de 3 bocas equipado con una sonda térmica, un agitador mecánico y una entrada de nitrógeno (N<sub>2</sub>), se añadieron 120,86 g del aducto del Ejemplo 1 y 0,075 g de Polycat® DBU (Air Products and Chemicals). Luego, se añadieron lentamente al matraz 7,68 g de divinil sulfona (disponible en Sigma Aldrich). La reacción se mantuvo durante 5 horas en un baño de agua fría. El progreso de la reacción se controló por peso equivalente de mercaptano (MEW). El MEW final fue 970.

10

### Ejemplo 3

15

#### Prepolímero de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol

En un matraz de 250 ml, de fondo redondo de 3 bocas equipado con una sonda térmica, un agitador mecánico y una entrada de nitrógeno (N<sub>2</sub>), se cargaron 1,99 g de cianurato de trialilo (TAC), 1,88 g de dietilenglicol divinil éter y 128,14 g del aducto del Ejemplo 2. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 20 minutos. La mezcla se calentó luego a 77 °C y se añadieron 271 mg de Vazo™-67 (Dupont). La mezcla de reacción se mantuvo a 77 °C durante 19 horas. El progreso de la reacción se controló por peso equivalente de mercaptano (MEW). El MEW final fue 1591.

20

### Ejemplo 4

25

#### Sellador de politioéter que contiene sulfona

Una composición sellante se compuso de la siguiente manera:

30

Composición base:

Composición	Partes en Peso
Prepolímero del Ejemplo 3	100
Methylon® 75108	1,5
T-3920*	1,0
Dióxido de titanio	1,0
Sílice	1,5
Alúmina Hidratada	10,0
Carbonato cálcico	50
Aceite de Tung	1,40
Titanato de Tetra N-butilo	0,50
DABCO® 33-LV	0,90
Silquest® A-1100	0,25
* Disponible comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.	

Acelerador:

Composición	Partes en Peso
EPON® 828	45,35
DEN® 431	45,35
Plastificante	24,77
Carbonato cálcico	95,61
Negro de carbón	0,46
T-1601**	0,81
** Disponible comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.	

35

Cada uno de los componentes de la composición base se mezcló secuencialmente en el orden indicado. En un recipiente separado, cada uno de los componentes del Acelerador se mezcló secuencialmente en el orden indicado. Una formulación sellante según la presente invención se preparó mezclando 100 gramos de la composición base con 15,67 gramos del acelerador. El sellador se curó a temperatura ambiente y humedad. La resistencia a la tracción y el alargamiento se evaluaron de acuerdo con ASTM D412. Las propiedades físicas de la composición curada se resumen

## ES 2 767 316 T3

en la Tabla 1.

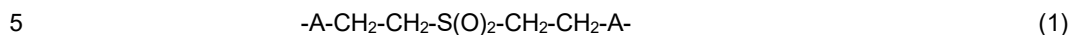
Tabla 1. Propiedades físicas de los ejemplos

	Resistencia a la tracción MPa (psi)	Alargamiento %	Resistencia a la tracción después de inmersión* MPa (psi)	Alargamiento después de inmersión* (%)
Ejemplo 4	3,5 (502)	308	2,7 (394)	306

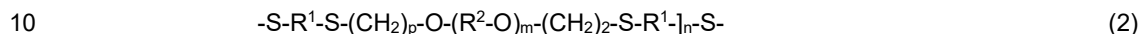
\*Los datos de tracción y alargamiento se obtuvieron después de sumergir las muestras en el Combustible de Referencia de Chorro Tipo I a 60 °C (140 °F) durante 7 días.

## REIVINDICACIONES

1. Un politioéter que contiene sulfona que comprende un resto de Fórmula (1):



en donde  
cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



en donde:

15 cada R<sup>1</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, o  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , en donde:

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;

20 cada R<sup>3</sup> comprende independientemente hidrógeno o metilo; y  
cada X comprende independientemente -O-, -S- y -NR<sup>5</sup>,

en donde R<sup>5</sup> comprende hidrógeno o metilo; y

25 cada R<sup>2</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> o  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , en donde s, q, r, R<sup>3</sup>, y X son como se definen para R<sup>1</sup>;

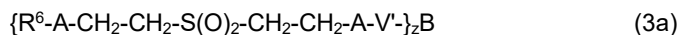
m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6;

30 en donde el politioéter que contiene sulfona es líquido a temperatura ambiente.

2. El politioéter de la reivindicación 1, en donde el politioéter comprende un aducto de politioéter que contiene sulfona de Fórmula (3), un aducto de politioéter que contiene sulfona de Fórmula (3a), o una combinación de los mismos:



en donde

40 N es un número entero de 1 a 10;

B representa un núcleo de un agente polifuncionalizador terminado en alqueno, z-valente B(-V)<sub>z</sub> en donde:

z es un número entero de 3 a 6;

45 cada V es un grupo que comprende un grupo alqueno terminal; y

cada -V'- se obtiene de la reacción de -V con un tiol; y

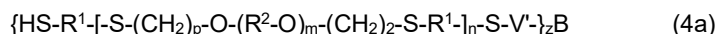
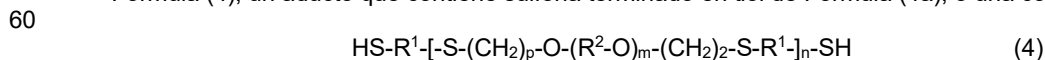
cada R<sup>6</sup> comprende independientemente hidrógeno o un resto que tiene un grupo reactivo terminal.

50 3. El politioéter de la reivindicación 2, en donde cada R<sup>6</sup> es hidrógeno.

4. El politioéter de la reivindicación 2, en donde cada R<sup>6</sup> es el mismo y el grupo reactivo comprende -SH, -CH=CH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -OH, un grupo epoxi, un grupo trialkilsilano, un grupo sililo, -N=C=O, o un grupo aceptor de Michael.

55 5. Un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol, que comprende el producto de reacción de reactivos que comprende:

(a) un aducto de politioéter terminado en tiol, que comprende un aducto que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (4), un aducto que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (4a), o una combinación de los mismos:



65 en donde:

cada R<sup>1</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, o  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$ , en donde:

5 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<sup>3</sup> comprende independientemente hidrógeno o metilo; y  
 cada X comprende independientemente -O-, -S-, o -NR<sup>5</sup>-, en donde R<sup>5</sup> comprende hidrógeno y metilo;

10 cada R<sup>2</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> o  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$ , en donde s, q, r, R<sup>3</sup> y X son como se definen para R<sup>1</sup>;  
 m es un entero de 0 a 50;  
 n es un número entero de 1 a 60;  
 p es un número entero de 2 a 6; y

15 B representa un núcleo de un agente polifuncionalizador terminado en alqueno, z-valente B(-V)<sub>z</sub> en donde:

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

20 (b) una sulfona de Fórmula (5):

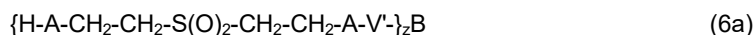
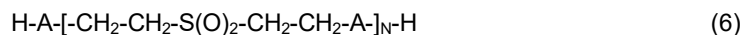


25 6. El politioéter de la reivindicación 5, en donde el aducto de Fórmula (4) comprende el producto de reacción de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano y dietilenglicol divinil éter.

7. El politioéter de la reivindicación 5, en donde el aducto de Fórmula (4a) comprende el producto de reacción de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano y cianurato de trialilo.

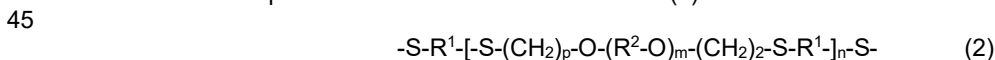
30 8. Un prepolímero de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol, que comprende el producto de reacción de reactivos que comprende:

35 (a) un aducto que contiene sulfona terminado en tiol, que comprende un aducto de politioéter terminado en tiol de Fórmula (6), un aducto de politioéter terminado en tiol de Fórmula (6a), o una combinación de los mismos:



40 en donde

N es un número entero de 1 a 10;  
 cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



en donde:

50 cada R<sup>1</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, o  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$ , en donde:

55 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<sup>3</sup> comprende independientemente hidrógeno o metilo; y  
 cada X independientemente -O-, -S-, o -NR<sup>5</sup>-, en donde R<sup>5</sup> comprende hidrógeno o metilo;

60 cada R<sup>2</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> o  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$ , en donde s, q, r, R<sup>3</sup> y X son como se definen para R<sup>1</sup>;  
 m es un entero de 0 a 50;  
 n es un número entero de 1 a 60; y  
 p es un número entero de 2 a 6;

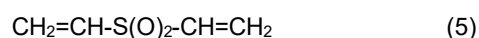
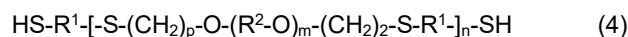
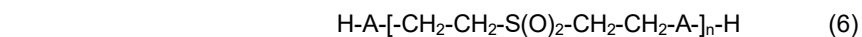
65 B representa un núcleo de un agente polifuncionalizador terminado en alqueno, z-valente B(-V)<sub>z</sub> en donde:

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

5 (b) un compuesto de polialqueno.

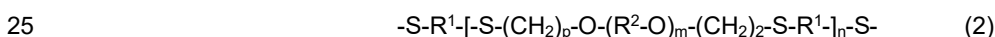
9. El prepolímero de la reivindicación 8, en donde el aducto es el aducto de Fórmula (6), y el compuesto de polivinilo comprende dietilenglicol divinil éter y cianurato de trialilo.

10 10. Un método para preparar un aducto de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (6), que comprende hacer reaccionar (N+1) moles de un politioéter terminado en tiol de Fórmula (4) con (N) moles de una sulfona de Fórmula (5):



20 en donde:

N es un número entero de 1 a 10;  
 cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



en donde:

30 cada R<sup>1</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, o  $[-(\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q[-(\text{CHR}^3)_r]$ , en donde:

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;

35 cada R<sup>3</sup> comprende independientemente hidrógeno o metilo; y

cada X comprende independientemente -O-, -S-, o -NR<sup>5</sup>-, en donde R<sup>5</sup> comprende hidrógeno o metilo; y

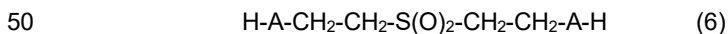
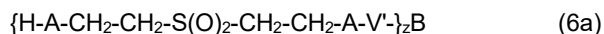
40 cada R<sup>2</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> o  $[-(\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q[-(\text{CHR}^3)_r]$ , en donde s, q, r, R<sup>3</sup> y X son como se definen para R<sup>1</sup>;

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

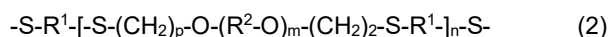
p es un número entero de 2 a 6.

45 11. Un método para preparar un aducto de politioéter que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (6a) que comprende hacer reaccionar (z) moles de un politioéter que contiene sulfona terminado en tiol de Fórmula (6) con un (1) mol de un agente polifuncionalizador de Fórmula (7):



en donde:

55 cada A es independientemente un resto de Fórmula (2):



60 en donde:

65 cada R<sup>1</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, o  $[-(\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q[-(\text{CHR}^3)_r]$ , en donde:

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<sup>3</sup> comprende independientemente hidrógeno o metilo; y  
 cada X comprende independientemente -O-, -S-, o -NR<sup>5</sup>,  
 en donde R<sup>5</sup> comprende hidrógeno o metilo;

5 cada R<sup>2</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> o -  
 [(-CHR<sup>3</sup>-)<sub>s</sub>-X-]<sub>q</sub>-(-CHR<sup>3</sup>-)<sub>r</sub>, en donde s, q, r, R<sup>3</sup>, y X son como se definen para R<sup>1</sup>;  
 m es un entero de 0 a 50;  
 n es un número entero de 1 a 60; y  
 10 p es un número entero de 2 a 6; y

B representa un núcleo de un agente polifuncionalizador terminado en alqueno, z-valente B(-V)<sub>z</sub> en donde:

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

12. Una composición que comprende:

20 (a) el politioéter que contiene sulfona de la reivindicación 1; y  
 (b) un agente de curado que es reactivo con grupos terminales del politioéter que contiene sulfona.

13. La composición de la reivindicación 12, en donde cada R<sup>6</sup> es hidrógeno y el agente de curado comprende un  
 25 poliepoxi.

14. La composición de la reivindicación 12, que comprende un prepolímero que contiene azufre, en donde el  
 prepolímero que contiene azufre se selecciona entre un politioéter, un polisulfuro, un poliformal, y una combinación de  
 cualquiera de los anteriores.

30 15. Una composición que comprende:

(a) el politioéter que contiene sulfona terminado en tiol de la reivindicación 8; y  
 (b) un agente de curado que es reactivo con los grupos tiol terminales del politioéter terminado en sulfona que  
 contiene tiol.