

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 080**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/52** (2006.01)

**C08G 18/56** (2006.01)

**C08G 18/75** (2006.01)

**C08G 18/79** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2012 PCT/US2012/029447**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12141841**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2012 E 12742970 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 2686363**

54 Título: **Composiciones de poliurea y métodos de uso**

30 Prioridad:

**18.03.2011 US 201113051002**

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

**19.06.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOBBS, STEPHEN J.;  
CAI, JUEXIAO;  
ITO, MARFI y  
LIN, RENHE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 768 080 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones de poliurea y métodos de uso

**5 Campo**

La presente divulgación se refiere a composiciones de poliurea y a métodos para usar las composiciones de poliurea.

**10 Antecedentes**

Los polímeros que contienen azufre con extremos de tiol son conocidos por ser muy adecuados para su uso en varias aplicaciones tales como composiciones selladoras para industria aeroespacial, debido, en gran parte, a su resistencia a los combustibles. Otras propiedades deseables para composiciones selladoras para industria aeroespacial incluyen flexibilidad a baja temperatura, tiempo de curado corto (el tiempo necesario para alcanzar una resistencia predeterminada), y resistencia a temperatura elevada, entre otras. Las composiciones selladoras presentan al menos parte de estas características y contienen polímeros que contienen azufre terminados en tiol se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos con números 2.466.963, 4.366.307, 4.609.762, 5.225.472, 5.912.319, 5.959.071, 6.172.179, 6.232.401, 6.372.849, y 6.509.418. Los polisulfuros también se utilizan en aplicaciones de sellado en la industria aeroespacial, en donde proporcionan una elevada resistencia a la tracción, elevada resistencia a la cizalladura, resistencia térmica a temperatura elevada, y resistencia a combustibles, según se divulga, por ejemplo, en patente de Estados Unidos n.º 7.638.162 y la publicación EE.UU. n.º 2005/0245695.

Los éteres de politiol que son líquidos a temperatura y presión ambiental y que tienen una excelente flexibilidad a baja temperatura y resistencia a los combustibles, tales como los divulgados en la patente de Estados Unidos N.º 6.172.179, son también útiles en las aplicaciones de la industria aeroespacial. Los éteres de politiol que tienen grupos hidroxilo en los extremos preparados haciendo reaccionar un compuesto de hidroxilo con un aldehído se describen, por ejemplo, en el documento GB 850.178, la patente de Estados Unidos n.º 3.290.382 y la patente de Estados Unidos n.º 3.997.614. Los éteres de politiol difuncionales que tienen en los extremos, o están protegidos, con isocianato, también son conocidos y se divulgan, por ejemplo, en el documento GB 850.178, y en las patentes de Estados Unidos con números 3.290.382, 3.959.227, y 3.997.614. Los polioéteres difuncionales lineales, sin embargo, a menudo se hinchan bajo exposición prolongada a combustible de hidrocarburo y otros lubricantes. Por otro lado, selladores fabricados usando polioéteres polifuncionales, pueden mostrar una buena resistencia, dureza y flexibilidad al combustible, pero a menudo con un alargamiento comprometido.

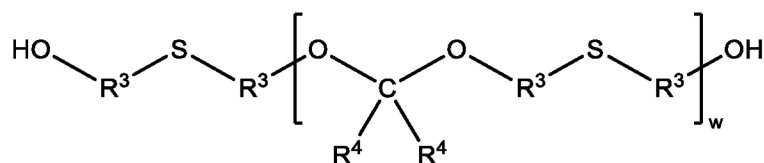
El documento US 2010/0184899 divulga tioéteres que son el producto de reacción de un compuesto alfa, omega dihalo orgánico, un hidrosulfuro metálico y un hidróxido metálico.

Es deseable proporcionar composiciones que sean útiles como selladores resistentes al combustible y resistentes al agua con resistencia a la tracción y alargamiento mejorados.

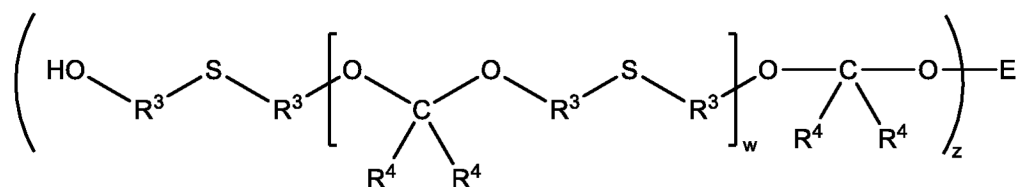
**Sumario**

Se proporcionan composiciones de poliurea para su uso como selladores que tienen propiedades mejoradas útiles para aplicaciones de sellador aeroespacial.

En un primer aspecto de la presente divulgación, se proporcionan composiciones que comprenden un prepolímero de poliformal-isocianato que comprenden los productos de reacción de reactantes que comprenden un poliformal poliol y un primer diisocianato;  
 un prepolímero de poliformal-isocianato que comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden un polioéter poliol y un segundo diisocianato y  
 un agente de curado que comprende una amina,  
 en donde el poliformal poliol comprende un poliformal poliol seleccionado de un poliformal poliol de Fórmula (4), un poliformal poliol de Fórmula (5) y una combinación de los mismos:



(4)

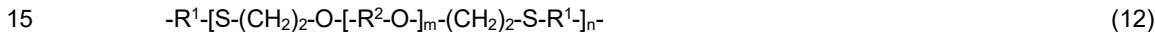


(5)

en donde:

- 5 cada w se selecciona independientemente de un número entero de 1 a 50;  
 z es un número entero de 3 a 6;  
 cada R<sup>3</sup> es independientemente alcanodiilo C<sub>2-6</sub>;  
 cada R<sup>4</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilalquilo C<sub>7-12</sub>, fenilalquilo C<sub>7-12</sub>  
 10 sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub> sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>3-12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>3-12</sub>  
 sustituido, arilo C<sub>6-12</sub> y arilo C<sub>6-12</sub> sustituido; y  
 E representa el núcleo de un poliol precursor z-valente E(OH)<sub>z</sub> y

donde el polioéter poliol comprende un polioéter poliol de Fórmula (12):



en donde:

- 20 cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>,  
 -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub> y -[(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>, en donde al menos un grupo -CH<sub>2</sub>- está sustituido con un  
 grupo metilo;  
 cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>  
 y -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>;  
 25 cada X se selecciona de -O-, -S- y -NR<sup>10</sup>-, en donde R<sup>10</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo;  
 cada m se selecciona independientemente de un número racional de 0 a 10;  
 cada n se selecciona independientemente de un número entero de 1 a 60;  
 cada p se selecciona independientemente de un número entero de 2 a 6;  
 cada q se selecciona independientemente de un número entero de 0 a 5; y  
 30 cada r se selecciona independientemente de un número entero de 2 a 10.

En un segundo aspecto de la presente divulgación, se proporcionan aberturas selladas con un sellador que comprende composiciones como se ha definido anteriormente.

### Breve descripción de los dibujos

35 Los expertos en la materia entenderán que los dibujos descritos en este documento son únicamente con fines de ilustración. Los dibujos no pretenden limitar el alcance de la presente divulgación.

La **Figura 1** muestra un ejemplo de una reacción para preparar un prepolímero de tiodiglicol poliformal-isocianato terminado en diisocianato de 4,4'-metileno dicitohexilo (H<sub>12</sub>MDI).

### Descripción detallada

#### Definiciones

45 Se usa un guion ("-") que no está entre dos letras o símbolos para indicar un punto de enlace para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, -CONH<sub>2</sub> está fijado a través del átomo de carbono.

"Aldehído" se refiere a un compuesto de fórmula CH(O)R donde R es un hidrógeno o un grupo hidrocarburo tal como

un grupo alquilo, como se define en este documento. En determinadas realizaciones, el aldehído es un aldehído C<sub>1-10</sub>, aldehído C<sub>1-6</sub>, aldehído C<sub>1-4</sub>, aldehído C<sub>1-3</sub> y, en determinadas realizaciones, aldehído C<sub>1-2</sub>. En determinadas realizaciones, el aldehído es formaldehído. En determinadas realizaciones del aldehído, R se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilalquilo C<sub>7-12</sub>, fenilalquilo C<sub>7-12</sub> sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub> sustituido, cicloalquilo C<sub>3-12</sub>, cicloalquilo C<sub>3-12</sub> sustituido, arilo C<sub>6-12</sub>, y arilo C<sub>6-12</sub> sustituido.

"Alcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo de hidrocarburo acíclico, ramificado o lineal, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C<sub>1-18</sub>), de 1-14 átomos de carbono (C<sub>1-14</sub>), de 1-6 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>). 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>. 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.

"Alcoxi" se refiere a un grupo -OR en el que R es alquilo como se define en este 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>.

"Alquilo" se refiere a un monoradical de un grupo de hidrocarburo acíclico, ramificado o lineal, 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. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, *n*-propilo, iso-propilo, *n*-butilo, isobutilo, *tert*-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 determinadas realizaciones, alquilo C<sub>2-3</sub>.

"Arilo" se refiere a un radical hidrocarburo aromático monovalente obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno de un solo átomo de carbono de un sistema de anillo aromático precursor. Arilo abarca anillos aromáticos carbocíclicos de 5 o 6 miembros, por ejemplo, benceno; sistemas de anillo bicíclico en el que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, naftaleno, indano, y tetralina; y sistemas de anillo tricíclico en el que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, fluoreno. Arilo abarca sistemas de anillos múltiples que tienen como mínimo un anillo carbocíclico aromático condensado con al menos un anillo carbocíclico aromático, anillo de cicloalquilo, o anillo de heterocicloalquilo. Por ejemplo, arilo incluye anillos aromáticos carbocíclicos de 5 y 6 miembros condensados con un anillo de heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre N, O, y S. Para dichos sistemas de anillos bicíclicos condensados en el que solamente uno de los anillos es un anillo aromático carbocíclico, el punto de unión puede estar en el anillo aromático carbocíclico o en el anillo de heterocicloalquilo. Los ejemplos de grupos arilo incluyen, aunque sin limitación, grupos derivados de aceantrileno, acenafileno, acefenantrileno, antraceno, azuleno, benceno, criseno, coroneno, fluoranteno, fluoreno, hexaceno, hexafeno, hexaleno, as-indaceno, s-indaceno, indano, indeno, naftaleno, octaceno, octafeno, octaleno, ovaleno, penta-2,4-dieno, pentaceno, pentaleno, pentafeno, perileno, fenaleno, fenantreno, piceno, pleyadeno, pireno, pirantreno, rubiceno, trifenileno, trinaftaleno, y similares. En determinadas realizaciones, el grupo arilo puede tener de 6 a 20 átomos de carbono, y en determinadas realizaciones, de 6 a 12 átomos de carbono, y en determinadas realizaciones, de 6 a 10 átomos de carbono. Arilo, sin embargo, no abarca ni solapa de ninguna forma con el heteroarilo, definido independientemente en este documento. Por lo tanto, un sistema de anillos múltiple en el que uno o más anillos aromáticos carbocíclicos está condensado con un anillo de heterocicloalquilo aromático, es heteroarilo, no arilo, como se define en este documento. En determinadas realizaciones, un grupo arilo es fenilo.

"Ariialquilo" se refiere a un grupo alquilo en el que uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un grupo arilo. En determinadas realizaciones de un grupo ariialquilo, un átomo de hidrógeno del átomo de carbono del extremo de un grupo alquilo está sustituido por un grupo arilo. En determinadas realizaciones de ariialquilo, el grupo arilo es un grupo arilo C<sub>6-12</sub>, en determinadas realizaciones un grupo arilo C<sub>6-10</sub>, y en determinadas realizaciones, un grupo fenilo o naftilo. En determinadas realizaciones, la parte de alcanodiilo de un grupo ariialquilo puede ser, por ejemplo, alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, alcanodiilo C<sub>1-6</sub>, alcanodiilo C<sub>1-4</sub>, alcanodiilo C<sub>1-3</sub>, propan-1,3-diilo, etano-1,2-diilo, o metanodiilo. En determinadas realizaciones, el grupo ariialquilo es ariialquilo C<sub>7-18</sub>, ariialquilo C<sub>7-16</sub>, ariialquilo C<sub>7-12</sub>, ariialquilo C<sub>7-10</sub>, o ariialquilo C<sub>7-9</sub>. Por ejemplo, ariialquilo C<sub>7-9</sub> puede incluir un grupo alquilo C<sub>1-3</sub> unido a un grupo fenilo.

"Cicloalquilalquilo" se refiere a un grupo alquilo en el que uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un grupo cicloalquilo. En determinadas realizaciones del grupo cicloalquilalquilo, un átomo de hidrógeno del átomo de carbono del extremo de un grupo alquilo está sustituido por un grupo cicloalquilo. En determinadas realizaciones de cicloalquilalquilo, el grupo cicloalquilo es un grupo cicloalquilo C<sub>3-6</sub>, en determinadas realizaciones un grupo cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, y en determinadas realizaciones, un grupo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo. En determinadas realizaciones, la parte de alcanodiilo de un grupo cicloalquilalquilo puede ser, por ejemplo, alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, alcanodiilo C<sub>1-6</sub>, alcanodiilo C<sub>1-4</sub>, alcanodiilo C<sub>1-3</sub>, propan-1,3-diilo, etano-1,2-diilo, o metanodiilo. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalquilalquilo es cicloalquilalquilo C<sub>4-16</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>4-12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>4-10</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub>, o cicloalquilalquilo C<sub>6-9</sub>. Por ejemplo, cicloalquilalquilo C<sub>6-9</sub> incluye un grupo alcanodiilo C<sub>1-3</sub> unido a un grupo ciclopentilo o ciclohexilo.

"Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, en donde cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en este documento. En determinadas realizaciones, cada grupo cicloalquilo y/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 alquilo y/o alcanodiilo es C<sub>1-6</sub>, C<sub>1-4</sub>, C<sub>1-3</sub> y en determinadas realizaciones metilo, metanodiilo, etilo o etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones, un 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, un 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.

"Cicloalcanodiilo" se refiere a un grupo hidrocarburo monocíclico o policíclico dirradical 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 cicloalcanodiilo incluyen ciclohexano-1,4-diilo, ciclohexano-1,3-diilo y ciclohexano-1,2-diilo.

"Cicloalquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo monocíclico o policíclico monradical 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>.

"Heteroalquilo" se refiere a un grupo alquilo en el que uno o más de los átomos de carbono se han sustituido por un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones de heteroalquilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

"Heteroarilo" se refiere a un radical heteroaromático monovalente derivado mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno de un solo átomo de un sistema de anillo heteroaromático precursor. Heteroarilo abarca sistemas de anillos múltiples que tienen como mínimo un anillo heteroaromático condensado con al menos otro anillo, que puede ser aromático o no aromático. Heteroarilo abarca anillos monocíclicos aromáticos de 5 a 7 miembros, que contienen uno o más, por ejemplo, de 1 a 4, o en determinadas realizaciones, de 1 a 3, heteroátomos seleccionados entre N, O, S, y P siendo carbono el resto de átomos del anillo; y anillos de heterocicloalquilo bicíclicos que contienen uno o más, por ejemplo, de 1 a 4, o en determinadas realizaciones, de 1 a 3, heteroátomos seleccionados entre N, O, S, y P, siendo carbono el resto de átomos del anillo y en el que al menos un heteroátomo está presente en un anillo aromático. Por ejemplo, heteroarilo incluye un anillo heteroaromático de 5 a 7 miembros condensado con un anillo de cicloalquilo de 5 a 7 miembros. Para dichos sistemas de anillos de heteroarilo bicíclicos en el que solamente uno de los anillos contiene uno o más heteroátomos, el punto de unión puede estar en el anillo heteroaromático o en el anillo de cicloalquilo. En determinadas realizaciones, en donde el número total de átomos N, O, S y P del grupo heteroarilo supera la unidad, los heteroátomos no son adyacentes entre sí. En determinadas realizaciones, el número total de átomos N, O, S y P del grupo heteroarilo no es mayor de dos. En determinadas realizaciones, el número total de átomos N, O, S y P del heterociclo aromático no es mayor de uno. Heteroarilo no abarca ni solapa con arilo tal como se define en este documento. Los ejemplos de grupos heteroarilo incluyen grupos derivados de acridina, arsindol, carbazol,  $\alpha$ -carbolina, cromano, cromeno, cinolina, furano, imidazol, indazol, indol, indolina, indolizina, isobenzofurano, isocromeno, isoindol, isoindolina, isoquinolina, isotiazol, isoxazol, naftiridina, oxadiazol, oxazol, perimidina, fenantridina, fenantrolina, fenazina, ftalazina, pteridina, purina, pirano, pirazina, pirazol, piridazina, piridina, pirimidina, pirrol, pirrolizina, quinazolina, quinolina, quinolizina, quinoxalina, tetrazol, tiadiazol, tiazol, tiofeno, triazol, xanteno y similares. En determinadas realizaciones, un grupo heteroarilo es heteroarilo C<sub>5-20</sub>, heteroarilo C<sub>5-12</sub>, heteroarilo C<sub>5-10</sub>, y en determinadas realizaciones heteroarilo C<sub>5-6</sub>. En determinadas realizaciones los grupos heteroarilo son aquellos derivados de tiofeno, pirrol, benzotiofeno, benzofurano, indol, piridina, quinolina, imidazol, oxazol, o pirazina.

"Cetona" se refiere a un compuesto de fórmula CO(R)<sub>2</sub> en donde cada R es un grupo de hidrocarburo. En determinadas realizaciones de una cetona, cada R es independientemente entre alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilalquilo C<sub>7-12</sub>, fenilalquilo C<sub>7-12</sub> sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub>, y cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub> sustituido. En determinadas realizaciones de la cetona, cada R se selecciona independientemente entre metilo, etilo, y propilo. En determinadas realizaciones, la cetona se selecciona entre propan-2-ona, butan-2-ona, pentan-2-ona, y pentan-3-ona. En determinadas realizaciones de la cetona, cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilalquilo C<sub>7-12</sub>, fenilalquilo C<sub>7-12</sub> sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub> sustituido, cicloalquilo C<sub>3-12</sub>, cicloalquilo C<sub>3-12</sub> sustituido, arilo C<sub>6-12</sub>, y arilo C<sub>6-12</sub> sustituido

"Fenilalquilo" se refiere a un grupo metilo en el que uno de los átomos de hidrógeno se ha sustituido por un grupo fenilo. En determinadas realizaciones del grupo fenilalquilo, uno de los átomos de hidrógeno del átomo de carbono del extremo de un grupo alquilo se ha sustituido por un grupo fenilo. En determinadas realizaciones, el grupo

fenilalquilo es fenilalquilo C<sub>7-12</sub>, fenilalquilo C<sub>7-10</sub>, fenilalquilo C<sub>7-9</sub>, y en determinadas realizaciones, bencilo.

"Sustituido" se refiere a un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno se han sustituido independientemente entre sí con sustituyente(s) igual(es) o diferente(s). En determinadas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre halógeno, -S(O)<sub>2</sub>OH, -S(O)<sub>2</sub>, -SH, -SR en el que R es alquilo C<sub>1-6</sub>, -COOH, -NO<sub>2</sub>, -NR<sub>2</sub> en el que cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C<sub>1-3</sub>, -CN, =O, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-3</sub>, -CF<sub>3</sub>, -OH, fenilo, heteroalquilo C<sub>2-6</sub>, heteroarilo C<sub>5-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub> y -COR en el que R es alquilo C<sub>1-6</sub>. En determinadas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre -OH, -NH<sub>2</sub>, y alquilo C<sub>1-3</sub>.

A menos que se haga explícito de otra manera, un polímero abarca uno o más tipos de polímeros. Por ejemplo, la referencia a poliformal poliol incluye un tipo de poliformal poliol tal como un tiodiglicol poliformal poliol, y una mezcla de diferentes tipos de poliformal polioles. Similarmente, a menos que se haga explícito de otra manera, la referencia a un compuesto tal como, por ejemplo, un compuesto de una fórmula específica o un diisocianato, se refiere a un único tipo de compuesto o diisocianato y más de un tipo de compuesto o diisocianato.

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

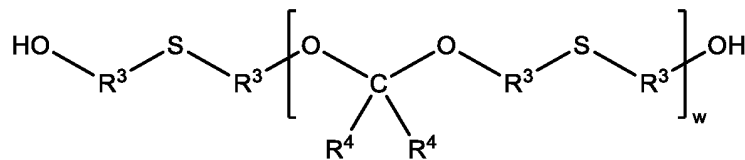
A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente determinados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

Asimismo, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en este documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre, y que incluyen, el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor de 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.

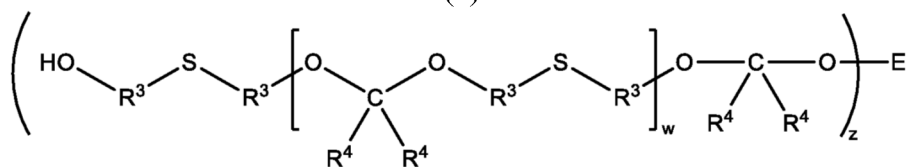
Ahora se hace referencia en detalle a determinadas realizaciones de polímeros, composiciones y métodos. Las realizaciones divulgadas no pretenden ser limitantes de las reivindicaciones. Por el contrario, se pretende que la invención cubra todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

### Composiciones de poliurea

El poliformal poliol comprende un poliformal poliol seleccionado de un poliformal poliol de Fórmula (4), un poliformal poliol de Fórmula (5) y una combinación de los mismos:



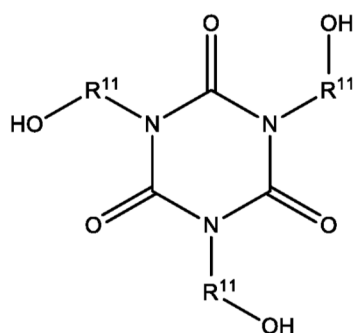
(4)



(5)

en donde w se selecciona de un número entero de 1 a 50; z se selecciona de un número entero de 3 a 6; cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>; cada R<sup>4</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilalquilo C<sub>7-12</sub>, fenilalquilo C<sub>7-12</sub> sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub> sustituido,

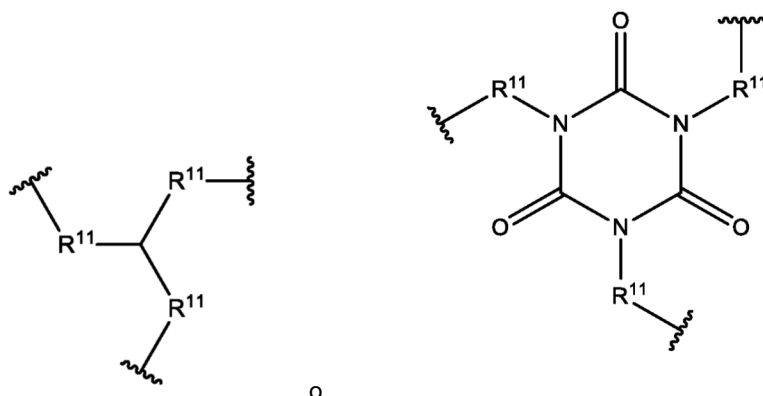




(3)

en donde cada R<sup>11</sup> es independientemente alcanodiilo C<sub>1-6</sub>. Por consiguiente, en estas realizaciones E tiene la estructura:

5



respectivamente, en donde cada R<sup>11</sup> es independientemente alcanodiilo C<sub>1-6</sub>.

10 El prepolímero de poliformal-isocianato se forma haciendo reaccionar un primer diisocianato con un poliformal polioli como se ha definido anteriormente. En determinadas realizaciones, la relación molar de diisocianato al poliformal polioli es mayor de 2 a 1, mayor de 2,3 a 1, mayor de 2,6 a 1 y, en determinadas realizaciones mayor de 3 a 1.

15 Los prepolímeros de poliformal-isocianato pueden formarse haciendo reaccionar en primer lugar un poliformal polioli con un diisocianato para formar un aducto de diisocianato-poliformal polioli. El aducto puede oligomerizarse después haciéndolo reaccionar con poliformal polioli adicional y diisocianato para proporcionar un oligómero de poliformal terminado en diisocianato. En ciertas realizaciones, el prepolímero de poliformal-isocianato comprende una combinación de diisocianato no reaccionado, el aducto de diisocianato-poliformal polioli 2:1 y el oligómero de poliformal terminal en diisocianato. Un ejemplo de una secuencia de reacción que usa tiodiglicol poliformal y H<sub>12</sub>MDI para formar un prepolímero de tiodiglicol poliformal-isocianato terminado en H<sub>12</sub>MDI se muestra en la Figura 1, en donde 2 es un número entero de 1 a 50 e y es un número entero de 2 a 15.

25 La reacción se utiliza para preparar el poliformal polioli puede tener lugar en la presencia de un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico, ácido sulfónico o una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, se puede usar un ácido sulfónico. Los ejemplos de ácidos sulfónicos incluyen ácidos alquilsulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido *tert*-butanosulfónico, ácido 2-propanosulfónico, y ácido ciclohexilsulfónico; ácidos alquenosulfónicos tales como ácido  $\alpha$ -olefinasulfónico, ácido  $\alpha$ -olefina sulfónico, y ácido 2-hexenosulfónico; ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácidos para-toluenosulfónicos, ácido bencenosulfónico, y ácido naftalenosulfónico; y ácidos sulfónicos soportados en polímero tales como catalizadores de ácido sulfónico  
30 AMBERLYST™ disponibles de Dow Chemical.

En determinadas realizaciones, el prepolímero de poliformal-isocianato comprende los productos de reacción del poliformal polioli y un diisocianato alifático.

35 Los ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados para que reaccionen con un poliformal polioli incluyen 1,6-hexametileno diisocianato, 1,5-diisocianato-2-metilpentano, metil-2,6-diisocianatohexanoato, bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,2,4-trimetilhexano 1,6-diisocianato, 2,4,4-trimetilhexano 1,6-diisocianato, 2,5(6)-bis(isocianatometil)ciclo[2.2.1]heptano, 1,3,3-trimetil-1-(isocianatometil)-5-isocianatociclohexano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, octahidro-4,7-metano-1H-indenodimetil diisocianato y 1,1'-



metilen-bis(4-isocianatociclohexano) y 4,4'-metilen dicitlohexil diisocianato (H<sub>12</sub>MDI).

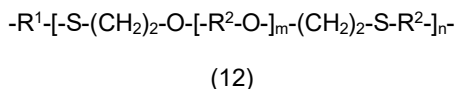
Los ejemplos de diisocianatos alicíclicos adecuados para que reaccionen con un poliformal polioli incluyen diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano.

En determinadas realizaciones, un prepolímero de poliformal-isocianato comprende los productos de reacción del poliformal polioli y un diisocianato alifático seleccionado de IPDI, un trímero de HDI, H<sub>12</sub>MDI y una combinación de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos de trímeros de HDI incluyen, por ejemplo, 1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona, 1,3,5-tris(6-isocianatohexil), DESMODUR<sup>®</sup> N3300, DESMODUR<sup>®</sup> N3368, DESMODUR<sup>®</sup> N3386, DESMODUR<sup>®</sup> N3390, DESMODUR<sup>®</sup> N3600, DESMODUR<sup>®</sup> N3800, DESMODUR<sup>®</sup> XP2731, DESMODUR<sup>®</sup> XP2742, DESMODUR<sup>®</sup> XP2675 y DESMODUR<sup>®</sup> N2714.

En determinadas realizaciones, un prepolímero de poliformal-isocianato comprende los productos de reacción del poliformal polioli y diisocianato de 4,4'-metilen dicitlohexilo (H<sub>12</sub>MDI).

En determinadas realizaciones, la amina comprende una poliamina, tal como una diamina. En determinadas realizaciones, un agente de curado de amina comprende una diamina aromática tal como, por ejemplo, dimetiltoluenodiamina, dietiltoluenodiamina o una combinación de las mismas. En determinadas realizaciones, una diamina aromática comprende dimetiltoluenodiamina tal como ETHACURE<sup>®</sup> 300, que comprende un 95 %-97 % de dimetiltolueno diamina, un 2 %-3 % monometiltolueno diamina, en donde la dimetiltolueno diamina comprende una combinación de 3,5-dimetiltio-2,6-tolueno diamina y 3,5-dimetiltio-2,4-tolueno diamina como el isómero principal. En determinadas realizaciones, una dietiltoluenodiamina tal como ETHACURE<sup>®</sup> 100, que comprende un 75 %-81 % de dietiltolueno-2,4-diamina y 18 %-20 % de 3,5-dietiltolueno-2,6-diamina. En determinadas realizaciones, la composición comprende un exceso de equivalentes molares de isocianato a amina, tal como, por ejemplo, un exceso de equivalentes molares de 1,01 a 1,2, de 1,02 a 1,1, de 1,02 a 1,08, de 1,03 a 1,07 y, en determinadas realizaciones, de 1,05.

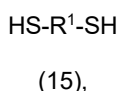
Los polioéter polioles comprenden una estructura que tiene la Fórmula (12):



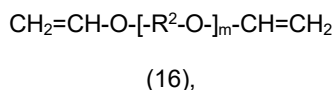
en donde:

- cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, -[-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub> y -[(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>, en donde al menos un grupo -CH<sub>2</sub>- está sustituido con un grupo metilo;
- cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub> y -[-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>;
- cada X se selecciona de -O-, -S- y -NR<sup>10</sup>-, en donde R<sup>10</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo;
- cada m se selecciona independientemente de un número racional de 0 a 10;
- cada n se selecciona independientemente de un número entero de 1 a 60;
- cada p se selecciona independientemente de un número entero de 2 a 6;
- cada q se selecciona independientemente de un número entero de 0 a 5; y
- cada r se selecciona independientemente de un número entero de 2 a 10.

Por ejemplo, el polioéter terminado en tiol puede prepararse haciendo reaccionar (n+1) moles de uno o más ditioles de Fórmula (15):



en donde R<sup>1</sup> se define como para la Fórmula (12); con (n) moles de uno o más divinil éteres de Fórmula (16):



en donde  $R^2$  y  $m$  se definen como para la Fórmula (12); en presencia de un catalizador adecuado. En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende los productos de la reacción anterior.

- 5 Los compuestos de Fórmula (15) son ditiolos. En determinadas realizaciones de un ditiol,  $R^1$  es un  $n$ -alcanodiilo  $C_{2-6}$  tal como 1,2-etanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 1,5-pentanoditiol y 1,6-hexanoditiol.

En determinadas realizaciones de un ditiol de Fórmula (15),  $R^1$  es un grupo alcanodiilo ramificado  $C_{3-6}$ , que tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos metilo o etilo. En determinadas realizaciones de un ditiol en el que  $R^1$  es un alcanodiilo ramificado, el ditiol se selecciona de 1,2-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol y 1,3-ditio-3-metilbutano. Otros ditiolos adecuados incluyen compuestos de Fórmula (15) en la  $R^1$  es cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$  o alquilcicloalcanodiilo  $C_{6-10}$ , por ejemplo, dipentenodimercaptano o etilciclohexilditiol (ECHDT).

15 En determinadas realizaciones, un ditiol incluye uno o más sustituyentes heteroatómicos en la estructura básica de carbono, por ejemplo, ditiolos en los que  $X$  es un heteroátomo tal como O, S u otro radical heteroatómico bivalente; un grupo amina secundario o terciario, es decir,  $-NR^6$ , en donde  $R^6$  es hidrógeno o metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En determinadas realizaciones de un ditiol,  $X$  es O S, de modo que  $R^1$  es, por ejemplo,  $-[(CH_2)_p-O]_q-(CH_2)_r-O-[(CH_2)_p-S]_q-(CH_2)_r-$ . En determinadas realizaciones de un ditiol,  $p$  y  $r$  son iguales, y en determinadas realizaciones, cada  $p$  y  $r$  es 2. En determinadas realizaciones, un ditiol se selecciona de dimercaptodietilsulfuro (DMDS), dimercaptodioxaoctano (DMDO) y 1,5-ditio-3-oxapentano. En determinadas realizaciones de un ditiol el ditiol incluye sustituyentes heteroatómicos en la estructura básica de carbono e incluye un grupo alquilo colgante, tal como un grupo metilo. En determinadas realizaciones, un ditiol se selecciona de DMDS sustituido con metilo, tal como  $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$ ,  $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$  y DMDS sustituido con dimetilo tal como  $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH(CH_3)CH_2-SH$  y  $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$ .

Los compuestos de Fórmula (16) son divinil éteres. Puede usarse el propio divinil éter ( $m$  es 0). En determinadas realizaciones, los divinil éteres incluyen compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo y, en determinadas realizaciones, de 1 a 4 oxialcanodiilo (es decir, compuestos en los que  $m$  se selecciona de un número entero de 1 a 4). En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (16),  $m$  se selecciona de un número entero de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de divinil éter disponibles en el mercado en la producción de los politioéteres de acuerdo con la presente divulgación. Tales mezclas pueden estar caracterizadas por un valor promedio no entero para el número de unidades alcoxi por molécula. De esta manera,  $m$  en la Fórmula (16) puede tomar también valores no enteros, racionales entre 0 y 10, en determinadas realizaciones, entre 1 y 10, en determinadas realizaciones entre 1 y 4 y, en determinadas realizaciones entre 2 y 4.

Los ejemplos de divinil éteres adecuados incluyen compuestos en los que  $R^2$  es alcanodiilo  $C_{2-6}$  tales como, por ejemplo, divinil éter de etilenglicol (EG-DVE), divinil éter de butanodiol (BD-DVE); divinil éter de hexanodiol (HD-DVE), divinil éter de dietilenglicol (DEG-DVE); divinil éter de trietilenglicol; y divinil éter de tetraetilenglicol. Las combinaciones de divinil éter adecuadas incluyen combinaciones de tipo PLURIOL<sup>®</sup> tales como divinil éter de PLURIOL<sup>®</sup> E-200 (disponible en el mercado de BASF) y combinaciones poliméricas de DPE tales como DPE-2 y DPE-3 (disponibles en el mercado de International Specialty Products, Wayne, NJ). En determinadas realizaciones, un divinil éter de Fórmula (16) se selecciona de DEG-DVE y PLURIOL<sup>®</sup> E-200. Los divinil éteres en los que  $R^2$  es alcanodiilo ramificado  $C_{2-6}$  pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto polihidroxi con acetileno. Los ejemplos de estos divinil éteres incluyen compuestos en los que  $R^2$  es un grupo metileno sustituido con alquilo tal como  $-CH(CH_3)-$  y un etileno sustituido con alquilo tal como  $-CH_2CH(CH_3)-$ .

En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol puede prepararse haciendo reaccionar  $(n+1)$  moles de un compuesto de uno o más ditiolos de Fórmula (15); y  $(n)$  moles de uno o más divinil éteres de Fórmula (16); en presencia del catalizador apropiado. En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende los productos de la reacción anterior.

Los politioéteres terminados en tiol polifuncionales pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar  $(n+1)$  moles de uno o más ditiolos de Fórmula (15);  $(n)$  moles de uno o más divinil éteres de Fórmula (16); y uno o más agentes de polifuncionalización  $z$ -valentes; en presencia de un catalizador adecuado. En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol polifuncional comprende los productos de la reacción anterior.

Un agente de polifuncionalización es un compuesto que tiene más de dos restos, tal como de 3 a 6 restos, que son reactivos con los grupos  $-SH$  terminales y/o  $-CH=CH_2$  terminales. Un agente de polifuncionalización puede estar representado por la Fórmula (17):



(17),

65 en donde cada  $R^8$  se selecciona independientemente entre un grupo que es reactivo con grupos  $-SH$  terminales y/o -

CH=CH<sub>2</sub> terminales, y z se selecciona de un número entero de 3 a 6. Los ejemplos de agentes de polifuncionalización incluyen trialilcianurato (TAC) y 1,2,3-propanotritiol. Otros agentes de polifuncionalización adecuados incluyen trivinil éter de trimetilopropano y los politioles divulgados en las Patentes de Estados Unidos N.º 4.366.307, 4.609.762, 5.225.472 y 6.172.179.

5 En determinadas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol polifuncionales pueden prepararse también haciendo reaccionar (n) moles de uno o más ditioles de Fórmula (15); (n+1) moles de uno o más divinil éteres de Fórmula (16); y uno o más agentes de polifuncionalización z-valentes; en presencia de un catalizador adecuado. En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende los productos de la reacción anterior.

10 En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol puede prepararse haciendo reaccionar uno o más ditioles de Fórmula (15); uno o más divinil éteres de Fórmula (16); y uno o más agentes de polifuncionalización; en presencia de un catalizador adecuado, a una temperatura, por ejemplo, de 30 °C a 120 °C durante 2 horas a 24 horas. En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende los productos de la reacción anterior.

15 Un politioéter terminado en tiol puede hacerse reaccionar entonces con un vinil éter hidroxi-funcional para proporcionar un politioéter polioliol. Los ejemplos de vinil éteres hidroxi-funcionales adecuados útiles para que reaccionen con politioéteres terminados en tiol incluyen monovinil éter de trietilenglicol, 1,4-ciclohexano dimetilol monovinil éter, 1-metil-3-hidroxipropil vinil éter, 4-hidroxibutil vinil éter y una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, el vinil éter hidroxi-funcional es 4-hidroxibutil vinil éter.

20 En determinadas realizaciones, el politioéter polioliol comprende del 60 % al 95 % de un politioéter diol y del 5 % al 40 % de un politioéter triol, en donde los porcentajes se refieren a porcentajes en moles. En determinadas realizaciones, el politioéter polioliol comprende del 70 % al 90 % de un politioéter diol y del 10 % al 30 % de un politioéter triol, en donde el porcentaje se refiere a porcentaje en moles. En determinadas realizaciones, el politioéter polioliol comprende del 75 % al 85 % de un politioéter diol y del 15 % al 25 % de un politioéter triol, en donde el porcentaje se refiere a porcentaje en moles. En determinadas realizaciones, el politioéter polioliol comprende 80 % de un politioéter diol y 20 % de un politioéter triol, en donde el porcentaje se refiere a porcentaje en moles.

30 En determinadas realizaciones, el politioéter polioliol comprende del 60 % al 95 % de un politioéter diol de Fórmula (10) y del 5 % al 40 % de un politioéter triol de Fórmula (11), en donde el porcentaje se refiere a porcentaje en moles. En determinadas realizaciones, el politioéter polioliol comprende del 70 % al 90 % de un politioéter diol de Fórmula (10) y del 10 % al 30 % de un politioéter triol de Fórmula (11), en donde el porcentaje se refiere a porcentaje en moles. En determinadas realizaciones, el politioéter polioliol comprende del 75 % al 85 % de un politioéter diol de Fórmula (10) y del 15 % al 25 % de un politioéter triol de Fórmula (11), en donde el porcentaje se refiere a porcentaje en moles. En determinadas realizaciones, el politioéter polioliol comprende 80 % de un politioéter diol de Fórmula (10) y 20 % de un politioéter triol de Fórmula (11), en donde el porcentaje se refiere a porcentaje en moles.

40 En determinadas realizaciones, los politioéteres polioliol proporcionados por la presente divulgación tienen un número de hidroxilo de 10 a 100, de 20 a 100, de 20 a 80, de 20 a 60 y, en determinadas realizaciones de 20 a 40. El número de hidroxilo es el contenido de hidroxilo del politioéter polioliol y puede determinarse, por ejemplo, acetilando los grupos hidroxilo y valorando el ácido resultante con hidróxido de potasio. El número de hidroxilo es el peso de hidróxido de potasio en miligramos que neutralizarán el ácido de un gramo del politioéter polioliol.

45 En determinadas realizaciones, los politioéteres polioliol proporcionados por la presente divulgación tienen un peso molecular promedio en número de 200 a 6.000 Dalton, de 500 a 5.000 Dalton, de 1.000 a 4.000 Dalton, de 1.500 a 3.500 Dalton y, en determinadas realizaciones de 2.000 Dalton a 3.000 Dalton.

50 Un politioéter polioliol proporcionado por la presente divulgación puede comprender del 50 % al 90 % de un politioéter diol de un politioéter diol y del 10 % al 50 % de un politioéter triol y, en determinadas realizaciones del 70 % al 90 % de un politioéter diol y del 10 % al 30 % de un politioéter triol. En determinadas realizaciones el politioéter polioliol comprende una combinación de politioéter polioliol que comprende del 70 % al 90 % de un politioéter diol de Fórmula (6) y del 10 % al 30 % de un politioéter triol de Fórmula (7), en donde el % en peso está basado en la funcionalidad total del politioéter polioliol. En determinadas realizaciones, el politioéter polioliol comprende una combinación de politioéter polioliol que comprende del 70 % al 90 % e un politioéter diol de Fórmula (10) y del 10 % al 30 % de un politioéter triol de Fórmula (11), en donde el % en peso está basado en la funcionalidad total del politioéter polioliol.

60 En determinadas realizaciones, politioéter polioliol comprende una combinación de politioéter polioliol y la funcionalidad promedio de la combinación de politioéter polioliol es de 2,1 a 4, de 3 a 4, de 2,5 a 3,5 y, en determinadas realizaciones, de 2,1 a 2,5.

65 El prepolímero de politioéter-isocianato puede formarse haciendo reaccionar un diisocianato con el politioéter polioliol. En determinadas realizaciones, la relación molar de diisocianato a politioéter polioliol es mayor de 2 a 1, mayor de 2,3 a 1, mayor de 2,6 a 1 y, en determinadas realizaciones, mayor de 3 a 1.

En determinadas realizaciones, prepolímero de politioéter-isocianato comprende los productos de reacción de un politioéter polioliol y un diisocianato alifático.

- 5 Los ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados para que reaccionar con un politioéter polioliol incluyen 1,6-hexametilene diisocianato, 1,5-diisocianato-2-metilpentano, metil-2,6-diisocianatohexanoato, bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,2,4-trimetilhexano 1,6-diisocianato, 2,4,4-trimetilhexano 1,6-diisocianato, 2,5(6)-bis(isocianatometil)ciclo[2.2.1]heptano, 1,3,3-trimetil-1-(isocianatometil)-5-isocianatociclohexano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, octahidro-4,7-metano-1H-indenedimetil diisocianato, and  
10 1,1'-metilbis(4-isocianatociclohexano) y diisocianato de 4,4-metilen diciclohexilo (H<sub>12</sub>MDI).

- Los ejemplos de diisocianatos alifáticos alicíclicos adecuados para que reaccionen con un politioéter polioliol incluyen diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano,  
15 bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano.  
20

En determinadas realizaciones, un prepolímero de politioéter-isocianato comprende los productos de reacción de un politioéter polioliol y un diisocianato alifático seleccionado de IPDI, un trímero de HDI, H<sub>12</sub>MDI y una combinación de cualquiera de los anteriores.

- 25 En determinadas realizaciones, un prepolímero de politioéter-isocianato comprende los productos de reacción de un politioéter polioliol y diisocianato de 4,4-metilen diciclohexilo (H<sub>12</sub>MDI). En determinadas realizaciones, un prepolímero de politioéter-isocianato comprende los productos de reacción de una combinación del 80 % en peso/20 % en peso de un politioéter diol de Fórmula (10) y un politioéter triol de Fórmula (11) y diisocianato de 4,4-metilen diciclohexilo (H<sub>12</sub>MDI). En determinadas realizaciones, prepolímero de politioéter-isocianato comprende los productos de reacción de aducto tio-eno 2:1 de 4,4'-hidroxibutil vinil éter y una combinación del 80 % en peso/20 % en peso de un politioéter diol de Fórmula (10) y un politioéter triol de Fórmula (11) y diisocianato de 4,4-metilen diciclohexilo (H<sub>12</sub>MDI).  
30

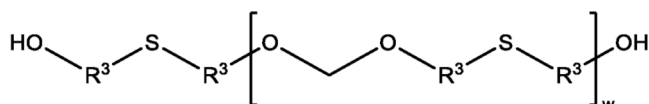
- 35 El primer y segundo diisocianatos pueden ser iguales o diferentes. En determinadas realizaciones, el primer y segundo diisocianatos comprenden uno o más diisocianatos alifáticos. En determinadas realizaciones, el primer y segundo diisocianatos se seleccionan de IPDI, un trímero de HDI, H<sub>12</sub>MDI y una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, tanto el primer diisocianato como el segundo diisocianato comprenden diisocianato de 4,4-metilen diciclohexilo (H<sub>12</sub>MDI).  
40

- Los politioéter polioliol pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar un politioéter terminado en tiol con un vinil éter hidroxifuncional para proporcionar un politioéter polioliol. En determinadas realizaciones, el politioéter terminado en tiol puede comprender un politioéter terminado en tiol seleccionado de un politioéter ditiool, un politioéter tritiool y una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, el politioéter terminado en tiol es cualquiera de los politioéteres terminados en tiol o combinaciones de los mismos divulgados en la Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179. En determinadas realizaciones, el politioéter terminado en tiol es una combinación de politioéter ditioles y politioéter tritioles, tales como, por ejemplo, Permapol® 3.1E (disponible en PRC-DeSoto International). En determinadas realizaciones, el politioéter terminado en tiol comprende el producto de reacción de uno o más ditioles de Fórmula (15); uno o más divinil éteres de Fórmula (16); y uno o más agentes de polifuncionalización. El politioéter polioliol puede hacerse reaccionar entonces con un diisocianato, tal como diisocianato de 4,4-metilen diciclohexilo (H<sub>12</sub>MDI) para proporcionar el prepolímero de politioéter-isocianato.  
45  
50

- En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un catalizador tal como un catalizador de amina, un catalizador organometálico o un catalizador ácido. Los ejemplos de catalizadores de amina adecuados incluyen, por ejemplo, trietilendiamina (1,4-diazabicyclo diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7 (DBU), pentametildietilene-triamina (PMDETA), bencildimetilamina (BDMA), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter y N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanediamina. Los ejemplos de catalizadores organometálicos adecuados incluyen, por ejemplo, mercurio, plomo, estaño (dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, mercapturo de dioctilestaño) y bismuto (octanoato de bismuto). En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un catalizador de ácido carboxílico tal como, por ejemplo, ácido fórmico (ácido metanoico), ácido acético (ácido etanoico), ácido propiónico (ácido propanoico), ácido butírico (ácido butanoico), ácido valérico (ácido pentanoico), ácido caproico (ácido hexanoico), ácido enántico (ácido heptanoico), ácido caprílico (ácido heptanoico), ácido pelargónico (ácido nonanoico), ácido cáprico (ácido decanoico), o una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden ácido pelargónico.  
55  
60  
65

En determinadas realizaciones, una composición comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden un prepolímero de poliformal-isocianato que comprende los productos de reacción de un poliformal polioliol y un primer diisocianato alifático; un prepolímero de politioéter-isocianato que comprende los productos de reacción de un politioéter polioliol y un segundo diisocianato alifático; y una diamina aromática. En determinadas realizaciones, el primer diisocianato y el segundo diisocianato comprenden H<sub>12</sub>MDI y, en determinadas realizaciones, la diamina aromática comprende dimetiltiltoluenodiamina.

En determinadas realizaciones, una composición comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden (a) prepolímero de politioéter-isocianato que comprende los productos de reacción de un politioéter polioliol y H<sub>12</sub>MDI, en donde el politioéter polioliol comprende los productos de reacción de Permapol® P3.1E e hidroxibutil vinil éter; y la razón molar de H<sub>12</sub>MDI a politioéter polioliol es mayor de 2 a 1; (b) un prepolímero de poliformal-isocianato que comprende los productos de reacción de un poliformal polioliol de Fórmula (18) y H<sub>12</sub>MDI;



(18);

en donde w se selecciona de un número entero de 1 a 50; cada R<sup>3</sup> es etano-1,2-diilo; y la relación molar de H<sub>12</sub>MDI a poliformal diol es mayor de 2 a 1; y (c) una diamina aromática seleccionada de dietiltoluenodiamina, dimetiltiltoluenodiamina y una combinación de las mismas.

En determinadas realizaciones de la composición anterior, w en un poliformal diol de Fórmula (18) puede ser de 7 a 30. En determinadas realizaciones de la composición anterior, la composición comprende del 70 % en peso al 90 % en peso del prepolímero de politioéter-isocianato y del 10 % al 30 % en peso del prepolímero de poliformal-isocianato, en donde el % en peso está basado en el porcentaje en peso total de los prepolímeros en la composición. En determinadas realizaciones de la composición anterior, la composición comprende del 45 % en peso al 85 % en peso del prepolímero de politioéter-isocianato y del 15 % en peso al 55 % en peso del prepolímero de poliformal-isocianato, en donde el % en peso está basado en el porcentaje en peso total del prepolímero de politioéter-isocianato y el prepolímero de poliformal-isocianato en la composición. En determinadas realizaciones de la composición anterior, la composición comprende del 55 % en peso al 75 % en peso del prepolímero de politioéter-isocianato y del 25 % en peso al 45 % en peso del prepolímero de poliformal-isocianato, en donde el % en peso está basado en el porcentaje en peso total del prepolímero de politioéter-isocianato y el prepolímero de poliformal-isocianato en la composición. En determinadas realizaciones de la composición anterior, la diamina aromática comprende dimetiltiltoluenodiamina tal como ETHACURE® 300.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden del 45 % en peso al 85 % en peso de un prepolímero de politioéter-isocianato y del 15 % en peso al 55 % en peso de un prepolímero de poliformal-isocianato, en donde el % en peso está basado en el peso total del prepolímero de politioéter-isocianato y el prepolímero de poliformal-isocianato en la composición. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden del 55 % en peso al 75 % en peso del prepolímero de politioéter-isocianato y del 25 % en peso al 45 % en peso de un prepolímero de poliformal-isocianato, en donde el % en peso está basado en el peso total del prepolímero de politioéter-isocianato y el prepolímero de poliformal-isocianato en la composición.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden al menos una carga, tal como una carga que es efectiva para reducir la densidad relativa de la composición. En determinadas realizaciones, la densidad relativa 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. Las cargas adecuadas para disminuir la densidad relativa de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas tales como microesferas Expancel (disponibles en AkzoNobel) o DUALITE® que son microesferas poliméricas de baja densidad (disponibles en Henkel).

### Propiedades de la composición

En determinadas realizaciones, los prepolímeros de politioéter-isocianato y prepolímeros de poliformal-isocianato proporcionados por la presente divulgación son líquidos a temperatura ambiente. En determinadas realizaciones, los prepolímeros tienen una viscosidad, al 100 % de sólidos, de no más de aproximadamente 500 poise, tal como de 10 a 300 poise o, en algunos casos de 100 a 200 poise, a una temperatura de 25 °C y una presión de 760 mm de Hg determinadas de acuerdo con la norma ASTM D-2849 § 79-90 usando un viscosímetro Brookfield CAP 2000.

### Usos

Las composiciones proporcionadas mediante la presente divulgación se pueden usar como selladores,

5 revestimientos, y/o composiciones para conexiones eléctricas. Una composición selladora se refiere a una composición que puede producir una película que tiene la capacidad de resistir las condiciones atmosféricas, tales como humedad y temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, tal como agua, combustible y otros líquidos y gases. En determinadas realizaciones, las composiciones selladoras de la presente invención son útiles, por ejemplo, como selladores en la industria aeroespacial y como revestimientos para tanques de combustible.

10 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden del 10 % en peso al 90 % en peso de un prepolímero de politioéter y un prepolímero de poliformal-isocianato proporcionados por la presente divulgación, del 20 % en peso al 80 % en peso, del 30 % en peso al 70 % en peso, y en determinadas realizaciones del 40 % en peso al 60 % en peso, en donde el % en peso se basa en el peso total de todos los componentes no volátiles de la composición (es decir, el peso en seco). En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden del 10 % en peso al 90 % en peso de un prepolímero de politioéter-isocianato y un prepolímero de poliformal-isocianato proporcionado por la presente divulgación, del 20 % en peso al 90 % en peso, del 30 % en peso al 90 % en peso, del 40 % en peso al 90 % en peso, del 50 % en peso al 90 % en peso, del 60 % en peso al 90 % en peso, del 70 % en peso al 90 % en peso y, en determinadas realizaciones, del 80 % en peso al 90 % en peso, en donde el % en peso está basado en el peso total de todos los componentes no volátiles de la composición (es decir, el peso en seco).

20 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden contener 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>), 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 del 5 % en peso al 60 % en peso de la carga o combinación de cargas, del 10 % en peso al 50 % en peso, y en determinadas realizaciones, del 20 % en peso al 40 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

30 Como puede apreciarse, los prepolímeros de politioéter-isocianato, prepolímeros de poliformal-isocianato, aminas, y cargas utilizados en una composición, así como cualesquiera aditivos, se pueden seleccionar para que sean compatibles entre sí.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, aceleradores, retardantes, promotores de adherencia, disolventes, agentes enmascarantes o una combinación de cualquiera de los anteriores.

35 Como se usa en este documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que transmite color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. Un colorante puede tener cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones, y/o escamas. En una composición se puede usar un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes.

40 Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los usados en la industria de la pintura y/o los enumerados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar a una composición mediante el uso de un vehículo triturado, tal como un vehículo de molienda acrílico.

45 Los ejemplos de pigmento y/o composiciones de pigmento incluyen pigmento de carbazol dioxazina en bruto, azo, monoazo, diazo, naftol AS, tipo sal (escamas), bencimidazolona, isoindolinona, isoindolina, ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol (rojo de DPPBO), dióxido de titanio, negro carbón, y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

50 Los ejemplos de tintes incluyen los que tienen base de disolvente o de agua tales como verde o azul ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, y quinacridona.

55 Los ejemplos de tintes incluyen pigmentos dispersados en vehículos miscibles en agua o de base agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el comercio en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercialmente disponibles de Accurate Dispersions, una división de Eastman Chemical, Inc.

60 Como se ha señalado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, por ejemplo, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas muy dispersados y/o partículas de colorante que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir por molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula menor de 0,5 mm. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas y los métodos para la preparación de las mismas se divulgan en la patente de Estados Unidos N.º 6.875.800. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación por fase de gas y/o

desgaste químico (es decir, disolución parcial). Para minimizar la reaglomeración de nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Tal como se usa en este documento, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas de compuestos" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Ejemplos de dispersiones que contienen nanopartículas revestidas con resina y métodos de fabricación de las mismas se desvelan en la Patente de los Estados Unidos n.º 7.438.972.

Los ejemplos de composiciones de efectos especiales que se pueden usar en el revestimiento de la presente divulgación incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En determinadas realizaciones, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color de la composición cambia cuando se observa el revestimiento desde diferentes ángulos. Los ejemplos de composiciones de efectos de color se divulgan en la patente de Estados Unidos N.º. 6.894.086. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia sea resultado de un diferencial del índice de refracción con el material y no debido al diferencial del índice de refracción entre la superficie del material y el aire. En general, un colorante puede comprender del 1 % en peso al 65 % en peso de una composición, del 2 % en peso al 50 % en peso, tal como del 3 % en peso al 40 % en peso, o del 5 % en peso al 35 % en peso, con el porcentaje en peso basado en el peso total seco de la composición.

Los agentes tixotrópicos, por ejemplo, sílice, se pueden usar en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

Los acelerantes pueden estar presentes en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Los ejemplos de acelerantes adecuados incluyen 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano (DABCO®, comercialmente disponible de Air Products, Chemical Additives Division) y DMP-30® (una composición acelerante que incluye 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol).

Los promotores de la adherencia, pueden estar presentes en una cantidad del 0,1 % en peso al 15 % en peso de una composición, basado en el peso seco total de la composición. Ejemplos de promotores de adhesión incluyen compuestos fenólicos, tales como resina fenólica METHYLON comercializada por Occidental Chemicals, y organosilanos, tales como silanos epoxi, mercapto o amino funcionales, tales como SILQUEST® A-187 y SILQUEST® A-1100 comercializadas por Momentive Performance Materials.

Los agentes enmascarantes, tales como aroma a pino u otras fragancias, que pueden ser útiles para enmascarar un posible nivel de olor bajo de la composición, pueden estar presentes en una cantidad del 0,1 % en peso al 1 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender un plastificante que puede facilitar el uso de prepolímeros que tengan una temperatura de transición vítrea más alta,  $T_g$ , de lo que habitualmente se utilizaría en un sellador para industria aeroespacial. Por ejemplo, el uso de un plastificante puede reducir eficazmente la  $T_g$  de una composición, y aumentar de esta forma la flexibilidad a baja temperatura de la composición polimerizable curada más allá de lo que se esperaría sobre la base de la  $T_g$  de los prepolímeros en solitario. Los plastificantes adecuados en algunas realizaciones de las composiciones incluyen, por ejemplo, ésteres de ftalato, parafinas cloradas, y terfenilos hidrogenados. Un plastificante o combinación de plastificantes puede constituir del 1 % en peso al 40 % en peso de una composición, o del 1 % en peso al 10 % en peso de una composición. En determinadas realizaciones, una composición puede comprender uno o más disolventes orgánicos, tal como alcohol isopropílico, en una cantidad, por ejemplo, del 0 % en peso al 15 % en peso, del 0 % en peso al 10 % en peso, o del 0 % en peso al 5 % en peso, basado en el peso no seco total de la composición.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación están prácticamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas, de cualquier disolvente, tal como un disolvente orgánico o un disolvente acuoso, es decir, agua. Dicho de otra manera, en determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación tienen prácticamente un 100 % de sólidos.

En determinadas realizaciones, composiciones, tales como composiciones selladoras, pueden proporcionarse como composiciones multienvase, tales como composiciones de dos envases, en el que un envase comprende uno o más polímeros que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación y un segundo envase comprende uno o más agentes de curado para el uno o más polímeros que contienen azufre. Los aditivos y/u otros materiales se pueden añadir a cualquier envase según se desee o sea necesario. Los dos envases pueden combinarse y mezclarse antes de su uso. En determinadas realizaciones, la vida útil del polímero que contiene azufre mixto y el agente de curado es de 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 período de tiempo en que la composición sigue siendo

adecuada para su uso como sellador después de la mezcla.

Las composiciones 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 titanio, acero inoxidable y aluminio, que puede estar anodizado, cebado, revestido con una capa orgánica o de cromato; epoxi; uretano; grafito; compuesto de fibra de vidrio; KEVLAR®; acrílicos; y policarbonatos.

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 materia.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Como se usa en este documento, la expresión "resistente al combustible" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, tal como un sellador, que tenga porcentaje en volumen de hinchado no superior al 40 %, en algunos casos no superior al 25 %, en algunos casos no superior al 20 %, en otros casos más no superior al 10 %, después de la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) la presión ambiental en un Jet Reference Fluid (JRF) Tipo I de acuerdo con métodos similares a los descritos en las normas ASTM D792 (American Society for Testing and Materials) o AMS 3269 (Aerospace Material Specification, Jet Reference Fluid JRF Type 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 la norma AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989, §3.1.1 etc., disponible de la SAE (Society of Automotive Engineers)).

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellador, que muestra un alargamiento a la tracción de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 2,76 MPa (400 psi) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma 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 sellador, que presenta una resistencia a la cizalladura con solapamiento mayor de 1,38 MPa (200 psi) y en algunos casos de al menos 2,76 MPa a (400 psi) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma SAE AS5127/1 párrafo 7.8.

En determinadas realizaciones, un sellador curado que comprende un polímero que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación satisface o supera los requisitos para selladores aeroespaciales como se establece en la norma AMS 3277.

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

## 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 determinados polímeros que contienen azufre. Resultará evidente para los expertos en la materia que pueden realizarse muchas modificaciones, tanto en materiales como en métodos, sin apartarse del alcance de la divulgación.

### Ejemplo 1

#### **Poliformal poliol**

Se cargaron tiodiglicol (1.833 g), paraformaldehído (pureza del 95 %) (360 g), AMBERLYST™ 15 (319 g, disponible de Dow Chemical Company) y tolueno (1.000 ml) en un matraz de cuello redondo de 4 bocas de 5 l. El matraz estaba equipado con una manta calefactora, termopar, controlador de temperatura y un adaptador de Dean Stark dotado de un condensador de reflujo, embudo de goteo y una entrada para presión positiva de nitrógeno. Los



reactantes se agitaron en atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 118 °C y se mantuvieron a 118 °C durante aprox. 7 h. Durante este periodo, el agua recogida se retiró periódicamente del adaptador de Dean-Stark. La mezcla de reacción se enfrió después a temperatura ambiente y se filtró a través de un embudo Buchner de frita gruesa (volumen de 600 ml) con un diámetro de 9,0 cm de papel de filtro Whatman GF/A sobre la frita. El matraz y la torta de filtrado se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. El filtrado se secó después *al vacío* usando un matraz de cuello redondo de 2 l (evaporador rotatorio, vacío final de 7 torr, baño de agua a 90 °C) para proporcionar un polímero viscoso amarillo (1.456 g). El tiodiglicol poliformal polioliol resultante tenía un número de hidroxilo de 34,5 y una viscosidad de 92 poise.

## 10 Ejemplo 2

### **Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en H<sub>12</sub>MDI**

15 El tiodiglicol poliformal polioliol del Ejemplo 1 (450 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1.000 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (paletas y cojinete de PTFE). El poliformal polioliol se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de DESMODUR® W (H<sub>12</sub>MDI) (99,5 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (5,50 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 7 h y después se enfrió a temperatura ambiente. Una solución al 1 % de cloruro de bencilo disuelto en metil etil cetona (5,50 g) se añadió después a la mezcla de reacción. El prepolímero de tiodiglicol poliformal-isocianato resultante tenía un contenido de isocianato del 3,73 % y una viscosidad de 356 poise.

## Ejemplo 3

### **Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en HDI-uretdiona**

25 El tiodiglicol poliformal polioliol del Ejemplo 1 (101 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (paletas y cojinete de PTFE). El poliformal polioliol se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de DESMODUR® XP-2730 (poliisocianato alifático de HDI-uretdiona) (33,4 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (1,4 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aprox. 7 h y después se enfrió a temperatura ambiente. Una solución al 1 % de cloruro de bencilo disuelto en metil etil cetona (1,4 g) se añadió después a la mezcla de reacción. El prepolímero resultante tenía un contenido de isocianato del 3,41 % y una viscosidad de 695 poise.

## Ejemplo 4

### **Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en HDI-uretdiona**

40 El tiodiglicol poliformal polioliol del Ejemplo 1 (400 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1.000 ml. El matraz se equipó con una capa, termopar, controlador de temperatura, una entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (paletas y cojinete de PTFE). El poliformal polioliol se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de DESMODUR® N-3400 (137 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (5,50 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aprox. 7 h y después se enfrió a temperatura ambiente. Una solución al 1 % de cloruro de bencilo disuelto en metil etil cetona (5,5 g) se añadió después a la mezcla de reacción. El prepolímero de tiodiglicol poliformal-isocianato resultante tenía un contenido de isocianato del 3,31 % y una viscosidad de 697 poise.

## Ejemplo 5

### **Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en HDI-uretdiona**

50 El tiodiglicol poliformal polioliol del Ejemplo 1 (504 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1.000 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (paletas y cojinete de PTFE). El poliformal polioliol se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de DESMODUR® N-3400 (521 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (10,3 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aprox. 7 h y después se enfrió a temperatura ambiente. Una solución al 1 % de cloruro de bencilo disuelto en metil etil cetona (10,4 g) se añadió después a la mezcla de reacción. El prepolímero de tiodiglicol poliformal-isocianato resultante tenía un contenido de isocianato del 8,94 % y una viscosidad de 46 poise.

## Ejemplo 6

### **Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en isoforona**

65 El tiodiglicol poliformal polioliol del Ejemplo 1 (325 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El

matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (paletas y cojinete de PTFE). El poliformal poliol se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de DESMODUR® I (62,5 g) (IPDI) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (4 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aprox. 7 h y después se enfrió a temperatura ambiente. Una solución al 1 % de cloruro de bencilo disuelto en metil etil cetona (4 g) se añadió después a la mezcla de reacción. El prepolímero de tiodiglicol poliformal-isocianato resultante tenía un contenido de isocianato del 3,51 % y una viscosidad de 229 poise.

### Ejemplo 7

#### Prepolímero de politioéter-isocianato terminado en H<sub>12</sub>MDI

Se preparó un politioéter terminado en tiol de acuerdo con el Ejemplo 1 de la Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179. En un matraz de 2 l, se mezclaron 524,8 g (3,32 mol) de divinil éter de dietilenglicol (DEG-DVE) y 706,7 g (3,87 mol) de dimercaptodioxaoctano (DMDO) con 19,7 g (0,08 mol) de trialilcianurato (TAC) y se calentaron a 77 °C. A la mezcla de reacción se le añadieron 4,6 g (0,024 mol) de un catalizador de radicales libres de azobisnitrilo (VAZO®67, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)). La reacción transcurrió sustancialmente hasta completarse después de 2 h para dar 1.250 g (0,39 mol, rendimiento del 100 %) de una resina de politioéter terminado en tiol líquido que tiene una T<sub>g</sub> de -68 °C y una viscosidad de 65 poise. La resina era ligeramente amarilla y tenía poco olor.

Un matraz de fondo redondo de 4 bocas y de 1 litro estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, tubería de nitrógeno, agitador mecánico y embudo de goteo. El matraz se cargó con un politioéter terminado en tiol (652,30 g) preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 de la Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179 (véanse los párrafos anteriores). El matraz se calentó a 71 °C en atmósfera de nitrógeno y se agitó a 300 rpm. Una mezcla de 4-hidroxibutil vinil éter (47,40 g) y Vazo-67 (1,19 g) se añadió al matraz en 1 hora a través de un embudo de goteo. La mezcla de reacción se mantuvo a 71 °C durante aprox. 41 horas, tiempo en el cual la reacción se hubo completado. Después de esto, el aparato de reacción se equipó después con una línea de vacío y el producto se calentó a 94 °C. El calentamiento continuó durante 1,3 horas al vacío. Después del tratamiento al vacío, se obtuvo un politioéter poliol viscoso de color amarillo pálido (678,80 g). El politioéter poliol tenía un número de hidroxilo de 31,8 y una viscosidad de 77 poise.

El politioéter poliol (300,03 g) se cargó después en un matraz de fondo de redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (palas y cojinete de PTFE). El politioéter poliol se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F) seguido de la adición de DESMODUR® W (H<sub>12</sub>MDI) (82,90 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (3,90 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aprox. 7 h y después se enfrió a temperatura ambiente. Una solución al 1 % de cloruro de bencilo disuelto en metil etil cetona (3,80 g) se añadió después a la mezcla de reacción. El prepolímero de politioéter terminado en H<sub>12</sub>MDI resultante tenía un contenido de isocianato del 4,47 % y una viscosidad de 282 poise.

### Ejemplo Comparativo 8

#### Prepolímero de poli(tetrahidrofurano) terminado en H<sub>12</sub>MDI

Se cargó TERATHANE® T-2000 (poli(tetrahidrofurano)) (400 g) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 1.000 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (paletas y cojinete de PTFE). El TERATHANE® T-2000 se calentó a 76,6 °C (170 °F) y se agitó. Se añadieron DESMODUR® W (H<sub>12</sub>MDI) (137,2 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (3,3 g) al matraz. La mezcla se hizo reaccionar a 76,6 °C (170 °F) durante aprox. 6 h, tiempo en el cual una solución al 1 % de cloruro de bencilo disuelto en metil etil cetona (3,3 g) se añadió. El prepolímero de poli(tetrahidrofurano)-isocianato resultante tenía un contenido de isocianato del 4,67 % y una viscosidad de 479 poise.

### Ejemplo Comparativo 9

#### Prepolímero de polibutadieno terminado en H<sub>12</sub>MDI

Se cargaron KRASOL® LBH-P 2000 (polibutadieno terminado en hidroxilo) (200 g) y KRASOL® HLBH-P 2000 (poliolefina terminada en hidroxilo hidrogenada) (200 g) en un matraz de fondo de redondo de 3 bocas de 1.000 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (paletas y cojinete de PTFE). La mezcla se calentó a 76,6 °C (170 °F) y se agitó. Se añadieron DESMODUR® W (H<sub>12</sub>MDI) (137,4 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (5,4 g) al matraz. La mezcla se hizo reaccionar a 76,6 °C (170 °F) durante aprox. 6 h, tiempo en el cual una solución al 1 % de cloruro de bencilo disuelto en metil etil cetona (5,4 g) se añadió a la mezcla de reacción. El prepolímero de polibutadieno-isocianato resultante tenía un contenido de isocianato del 5,34 % y una viscosidad de 892 poise.

**Ejemplo 10 (no de acuerdo con la presente invención)****Composición curada del prepolímero de poliisocianato terminado en H<sub>12</sub>MDI**

5 Se puso una lámina de polietileno de 29,4x29,4 cm<sup>2</sup> (12x12 pulgada<sup>2</sup>) sobre una placa plana de acero inoxidable de 29,4x29,4x0,635 cm<sup>3</sup> (12x12x0,25 pulgada<sup>3</sup>). Se colocaron cuatro espaciadores de 29,4x2,54x0,3175 cm<sup>3</sup> (12x1x0,125 pulgada<sup>3</sup>) en los bordes de la lámina de polietileno. El prepolímero de poliisocianato del Ejemplo 2 (90 g), ácido pelargónico (1,1 g) y ETHACURE<sup>®</sup> 300 (8,15 g, Albemarle Corporation) se añadieron a un recipiente de plástico. Los materiales se mezclaron primero a mano y después durante 60 segundos a 2.300 rpm en una mezcladora (DAC 600 FVZ).

15 La composición mixta se vertió uniformemente sobre la lámina de polietileno entre los espaciadores. Se puso una segunda lámina de polietileno de 29,4x29,4 cm<sup>2</sup> (12x12 pulgada<sup>2</sup>) encima de la composición de modo que la segunda lámina de polietileno estaba separada de la primera lámina de polietileno por los espaciadores de 0,3175 cm (0,125 pulgadas). Se puso una placa de acero inoxidable de 29,4x29,4x0,3175 cm<sup>3</sup> (12x12x0,125 pulgada<sup>3</sup>) de espesor encima de la segunda lámina de polietileno. La composición, intercalada entre las dos láminas de polietileno, se curó a temperatura ambiente durante 48 h, seguido de 24 h a 60 °C (140 °F). Finalmente, las láminas de polietileno se retiraron para proporcionar una lámina de polímero curado plana, de un espesor aproximado de 0,3175 cm (0,125 pulgadas).

20 La dureza, resistencia a la tracción y alargamiento, resistencia a desgarro, hinchamiento de volumen y resistencia al agua de la lámina de polímero se muestran en la Tabla 1. La dureza del polímero curado se midió de acuerdo con la norma ASTM D2240; la resistencia a la tracción y alargamiento se midieron de acuerdo con la norma ASTM D412; y la resistencia al desgarro se midió de acuerdo con la norma ASTM D624. La pérdida de peso por troquelado se midió de acuerdo con SAE AS5127/1B §7.4 y el hinchamiento de volumen se midió de acuerdo con SAE AS5127/1B §7.5.

**Ejemplo 11 (no de acuerdo con la presente invención)****Composición curada de prepolímero de poliisocianato terminado en HDI-uretdiona**

30 Se preparó una lámina de polímero curado como se describe en el Ejemplo 10 para una composición que contenía el prepolímero de poliisocianato (terminado en HDI-uretdiona) del Ejemplo 3 (50 g), ácido pelargónico (0,55 g) y ETHACURE<sup>®</sup> 300 (4,13 g). Las propiedades del sellador curado se presentan en la Tabla 1.

**Ejemplo 12 (no de acuerdo con la presente invención)****Composición curada de prepolímero de poliisocianato terminado en HDI-uretdiona**

40 Una lámina de polímero curado se preparó como se describe en el Ejemplo 10 para una composición que contenía el prepolímero de poliisocianato del Ejemplo 4 (terminado en HDI-uretdiona) (50 g), ácido pelargónico (0,55 g) y ETHACURE<sup>®</sup> 300 (4,02 g). Las propiedades del sellador curado se presentan en la Tabla 1.

**Ejemplo 13****Composición curada de prepolímero de poliisocianato terminado en HDI/IPDI-uretdiona**

45 Se preparó una lámina de polímero curado como se describe en el Ejemplo 10 para una composición que contenía prepolímero de poliisocianato terminado en HDI del Ejemplo 5 (12 g), el prepolímero de poliisocianato terminado en HDI-uretdiona del Ejemplo 6 (48 g), ácido pelargónico (0,72 g) y ETHACURE<sup>®</sup> 300 (6,69 g). Las propiedades del sellador curado se presentan en la Tabla 1.

**Ejemplo Comparativo 14****Composición curada de poli(tetrahidrofurano) terminado en H<sub>12</sub>MDI**

50 Se preparó una lámina de polímero curado como se describe en el Ejemplo 10 para una composición que contenía el prepolímero de poli(tetrahidrofurano) terminado en H<sub>12</sub>MDI del Ejemplo 8 (50 g), ácido pelargónico (0,6 g) y ETHACURE<sup>®</sup> 300 (5,67 g). Las propiedades del sellador curado se presentan en la Tabla 1.

**Ejemplo Comparativo 15****Composición curada de prepolímero de polibutadieno terminado en hidroxilo/polioléfina terminada en hidroxilo hidrogenada**

65

Se preparó una lámina de polímero curado como se describe en el Ejemplo 10 para una composición que contenía prepolímero de polibutadieno terminado en hidroxilo terminado en H<sub>12</sub>MDI/poliolefina terminada en hidroxilo hidrogenada del Ejemplo Comparativo 9 (50 g), ácido pelargónico (0,6 g) y ETHACURE® 300 (6,48 g). Las propiedades del sellador curado se presentan en la Tabla 1.

5

#### **Ejemplo 16**

#### **Composiciones curadas de prepolímero de politioéter terminado en H<sub>12</sub>MDI y prepolímero de poliformal terminado en H<sub>12</sub>MDI**

10

Se prepararon láminas de polímero curadas como se describe en el Ejemplo 10 para las composiciones que contienen el prepolímero de poliformal-isocianato (terminado en H<sub>12</sub>MDI) del Ejemplo 2 (32 g), el prepolímero de politioéter terminado en H<sub>12</sub>MDI del Ejemplo 7 (18 g), ácido pelargónico (0,6 g) y ETHACURE® 300 (4,85 g). Las propiedades del sellador curado se presentan en la Tabla 1.

15

#### **Ejemplo 17**

#### **Composiciones curadas preparadas usadas los prepolímeros de poliformal-isocianato, prepolímeros de politioéter-isocianato y agentes de curado de amina**

20

Se prepararon las composiciones curadas A-K de acuerdo con el Ejemplo 10. Las composiciones A-K contenidos en los componentes que se presentan en la Tabla 2 y las propiedades de las composiciones curadas se presentan en las Tablas 3-6. En la Tabla 2, el contenido de isocianato se refiere al porcentaje de isocianato del prepolímero y el peso de prepolímero de isocianato se refiere al peso en gramos del prepolímero de isocianato que se hace reaccionar para proporcionar la composición. N3400 se refiere a DESMODUR® N3400 y el H<sub>12</sub>MDI era DESMODUR® W. Para formar los prepolímeros de poliformal-isocianato, se preparó un tioglicol poliformal de acuerdo con el Ejemplo 1 que se hizo reaccionar con DESMODUR® N3400 o DESMODUR® W como se describe en el Ejemplo 2. Para formar los prepolímeros de politioéter-isocianato, un politioéter polioliol preparado como en el Ejemplo 7, se hizo reaccionar con DESMODUR® W como se describe en el Ejemplo 7.

25

Tabla 1

Composición / Propiedad	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo Comparativo 14	Ejemplo Comparativo 15	Ejemplo 16
Resistencia a la tracción en seco, MPa (psi)	8,07 (1170)	4,41 (640)	4,25 (616)	9,53 (1382)	34,9 (5062)	14,93 (2166)	6,97(1011)
Alargamiento en seco, %	466	146	79	363	601	293	576
Resistencia al desgarro en seco, kN/m (pli)	31,15 (178)	14,7 (84)	13,1 (75)	25,2 (144)	76,7 (438)	36,1 (206)	30,1 (172)
Dureza en seco, Shore A	82	75	70	80	80	81	64
Resistencia a la tracción en JRF*, MPa (psi)	6,32 (918)	3,4 (493)	3,08 (447)	6,01 (872)	11,54 (1674)	1,81 (263)	5,05 (731)
Alargamiento en JRF*, %	393	119	64	374	588	135	567
Resistencia al desgarro en JRF*, kN/m (pli)	27,65 (158)	5,6 (32)	4,38 (25)	1,33 (76)	1,93 (11)	2,8 (16)	20,48 (117)
Dureza en JRF*, Shore A	79	67	70	67	55	76	64
Hinchamiento en volumen en JRF*, %	24	14	14	17	116	185	16
Resistencia al agua**	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente

\* Ensayado después de la inmersión de la muestra en un Combustible para Reactores de Referencia Tipo 1 durante 7 días a 60 °C (140 °F).

\*\* Ensayado después de la inmersión de la muestra en agua durante 7 días a 93 °C (200 °F).

Tabla 2

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
<b>Prepolimero de poliformal-isocianato 1</b>											
Isocianato	N-3400	H <sub>12</sub> MDI	H <sub>12</sub> MDI				H <sub>12</sub> MDI		H <sub>12</sub> MDI		
Contenido de isocianato (%)	8,91	4,74	4,74				4,74		4,74		
Peso de prepolimero de isocianato (g)	10,5	57,6	44,1				33		6,65		
<b>Prepolimero de poliformal-isocianato 2</b>											
Isocianato		H <sub>12</sub> MDI	H <sub>12</sub> MDI					H <sub>12</sub> MDI	H <sub>12</sub> MDI		
Contenido de isocianato (%)		2,67	3,73					3,73	3,73		
Peso de prepolimero de isocianato (g)		32,4	44,1					32	18,35		
<b>Prepolimero de politioéter-isocianato 1</b>											
Isocianato	H <sub>12</sub> MDI			H <sub>12</sub> MDI	H <sub>12</sub> MDI			H <sub>12</sub> MDI	H <sub>12</sub> MDI	H <sub>12</sub> MDI	H <sub>12</sub> MDI
Contenido de isocianato (%)	2,67			4,47	4,47			4,47	4,47	4,47	4,47
Peso de prepolimero de isocianato (g)	39,5			60	27			18	11,25	27	60
<b>Isocianato</b>											
Contenido de isocianato (%)					H <sub>12</sub> MDI	H <sub>12</sub> MDI	H <sub>12</sub> MDI		H <sub>12</sub> MDI	H <sub>12</sub> MDI	
Peso de prepolimero de isocianato (g)					33	60	17		13,75	33	
ETHACURE® 300 (g)	4,83	8,72	0,97	6,51	5,83	5,27	4,85	4,85	4,85	5,83	6,51
Ácido pelargónico (g)	0,6	1,08	0,72	0,72	0,72	0,66	0,6	0,6	0,6	0,72	0,72
Negro de carbón (g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7,2
DUALITE™ (g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6,8	6,8

ES 2 768 080 T3

Tabla 3

Ensayo	Propiedad	A	B	C
En seco	T/E <sup>†</sup> (MPa (psi)/%)	6,64 (963)/272	8,46 (1227)/551	8,5 (1233)/612
	Dureza (A)	78	82	75
	Desgarro (pli)	165	308	177
Agua**	T/E (MPa (psi)/%)	1,26 (183)/109	2,28 (330)/186	2,21 (321)/146
	Dureza (A)	42	64	54
	Desgarro (kN/m (pli))	5,6 (32)	13,3 (76)	9,28 (53)
	VS%/WL% <sup>§</sup>	4,2/3,5	2,7/2,3	3,6/2,5
JRF*	T/E (MPa (psi)/%)	5,04 (731)/233	7,39 (1072)/593	8,72 (1264)/656
	Dureza (A)	50	-	69
	<b>Desgarro (kN/m (pli))</b>	2,54 (145)	4,32 (247)	2,22 (127)
	VS%/WL% <sup>§</sup>	16,9/1,9	16,3/1,3	15,8/3,0

\* Ensayado después de la inmersión de la muestra en un Combustible para Reactores de Referencia Tipo 1 durante 7 días a 60 °C (140 °F).  
 \*\* Ensayado después de la inmersión de la muestra en agua durante 7 días a 93 °C (200 °F).  
 † Resistencia a tracción (MPa (psi)) / Alargamiento (%)  
 § Hinchamiento en volumen (%) / Pérdida de peso (%)

5

Tabla 4

Composición / Propiedades	D	E	F
Vida útil en recipiente (h)	>2	>2	>2
T/E en seco (MPa (psi)/%); Dureza (Shore A)	14,2 (2060)/792, 73A	13,95 (2023)/866, 70A	11,34 (1645)/771, 70A
T/E en JRF* (MPa (psi)/%); Dureza (Shore A)	9,09 (1318)/726, 66A	9,26 (1343)/795, 62A	6,37 (924)/649, 62A
T/E en agua** (MPa (psi)/%); Dureza (Shore A)	1,39 (202)/213, 50A	1,03150/245, 40A	0,8 (116)/266, 30A
Desgarro en seco (kN/m (pli))	47,25 (270)	46,03 (263)	37,98 (217)
Desgarro en JRF* (kN/m (pli))	23,8 (136)	23,1 (132)	20,83 (119)
Desgarro en agua** (kN/m (pli))	10,32 (59)	7,7 (44)	6,48 (37)
VS%/WL% en JRF*	20,7/2,6	21,0/2,7	22,4/1,9
VS%/WL% en agua**	4,9/3,6	5,9/33	5,0/3,4

\* Ensayado después de la inmersión de la muestra en un Combustible para Reactores de Referencia Tipo 1 durante 7 días a 60 °C (140 °F).  
 \*\* Ensayado después de la inmersión de la muestra en agua durante 7 días a 93 °C (200 °F).

Tabla 5

Composición / Propiedades	G	H	I
T/E en seco (MPa (psi)/%); Dureza (Shore A)	12,58 (1825)/770, 75A	6,97 (1011)/576, 70A	9,93 (1440)/743, 76A
T/E en JRF* (MPa (psi)/%); Dureza (Shore A)	7,88 (1143)/533, 64A	5,04 (731 )/567, 64A	6,32 (916)/584, 68A
T/E en agua** (MPa (psi)/%); Dureza (Shore A)	1,81 (263)/322, 49A	1,4 (203)/147, 49A	1,63 (236)/216 50A
Desgarro en seco (kN/m (pli))	45,3 (259)	30,1 (172)	27,13 (155)
Desgarro en JRF* (kN/m (pli))	24,33 (139)	20,48 (117)	24,33 (139)
Desgarro en agua** (kN/m (pli))	11,9(68)	7,0 (40)	7,88 (54)
VS%/WL% en JRF*	18,8/2,7	16,1/3,3	16,5/3,11
VS%/WL% en agua**	4,7/3,2	3,5/3,3	3,9/3,2

\* Ensayado después de la inmersión de la muestra en un Combustible para Reactores de Referencia Tipo 1 durante 7 días a 60 °C (140 °F).  
 \*\* Ensayado después de la inmersión de la muestra en agua durante 7 días a 93 °C (200 °F).

Tabla 6

<b>Composición / Propiedades</b>	<b>J</b>	<b>K</b>
<b>Densidad relativa</b>	0,8	0,8
<b>T/E en seco (MPa (psi)/%); Dureza (Shore A)</b>	6,02 (873)/461, 70A	5,27 (765)/321, 76A
<b>T/E en JRF* (MPa (psi)/%); Dureza (Shore A)</b>	5,16 (748)/536, 60A	4,64 (673)/460, 64A
<b>T/E en agua** (MPa (psi)/%); Dureza (Shore A)</b>	0,96 (139)/107, 50A	1,17 (170)/75, 54A
<b>Desgarro en seco (kN/m (pli))</b>	25,7 (147)	25,03 (143)
<b>Desgarro en JRF* (kN/m (pli))</b>	17,5 (100)	17,33 (99)
<b>Desgarro en agua** (kN/m (pli))</b>	7,0 (40)	7,7 (44)
<b>VS%/WL% en JRF</b>	11,6/1,6	13,0/1,5
<b>VS%/WL% en agua**</b>	-9,3/3,0	-9,6/2,8
<b>Agua 27 días</b>	43A	63A
* Ensayado después de la inmersión de la muestra en un Combustible para Reactores de Referencia Tipo 1 durante 7 días a 60 °C (140 °F).		
** Ensayado después de la inmersión de la muestra en agua durante 7 días a 93 °C (200 °F).		

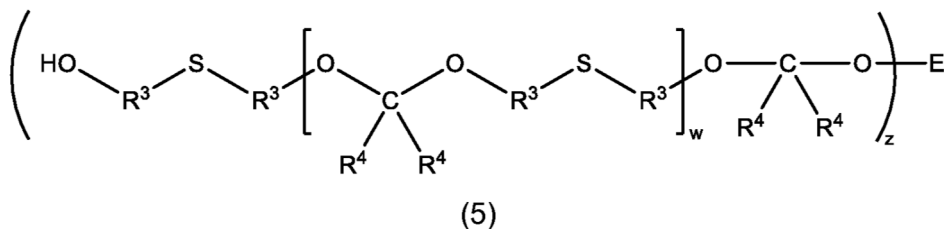
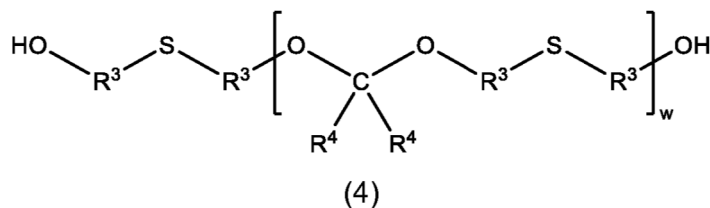


REIVINDICACIONES

1. Una composición, que comprende:

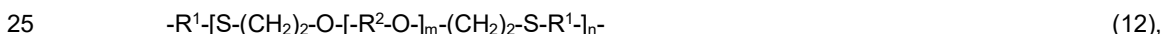
- 5 - un prepolímero de poliformal-isocianato, que comprende los productos de reacción de reactantes, que comprenden un poliformal polioliol y un primer diisocianato;
- un prepolímero de politioéter-isocianato, que comprende los productos de reacción de reactantes, que comprenden un politioéter polioliol y un segundo diisocianato, y
- 10 - un agente de curado, que comprende una amina,

en donde el poliformal polioliol comprende un poliformal polioliol seleccionado de un poliformal polioliol de Fórmula (4), un poliformal polioliol de Fórmula (5) y una combinación de los mismos:



en donde:

- 15 cada w se selecciona independientemente de un número entero de 1 a 50;
- z es un número entero de 3 a 6;
- cada R<sup>3</sup> es independientemente alcanodiilo C<sub>2-6</sub>;
- cada R<sup>4</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilquilo C<sub>7-12</sub>, fenilquilo C<sub>7-12</sub> sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6-12</sub> sustituido, cicloalquilo C<sub>3-12</sub>, cicloalquilo C<sub>3-12</sub> sustituido, arilo C<sub>6-12</sub> y arilo C<sub>6-12</sub> sustituido; y
- 20 E representa el núcleo de un polioliol precursor z-valente E(OH)<sub>z</sub>, y
- en donde el politioéter polioliol comprende un politioéter polioliol de Fórmula (12):



en donde:

- 30 cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>- y -[(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, en donde al menos un grupo -CH<sub>2</sub>- está sustituido con un grupo metilo;
- cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub> y -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-;
- 35 cada X se selecciona de -O-, -S- y -NR<sup>10</sup>-, en donde R<sup>10</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo;
- cada m se selecciona independientemente de un número racional de 0 a 10;
- cada n se selecciona independientemente de un número entero de 1 a 60;
- cada p se selecciona independientemente de un número entero de 2 a 6;
- cada q se selecciona independientemente de un número entero de 0 a 5; y
- 40 cada r se selecciona independientemente de un número entero de 2 a 10.

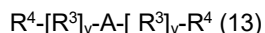
2. La composición de la reivindicación 1, en la que la relación molar del primer diisocianato al poliformal polioliol es mayor que 2 a 1; o en donde el poliformal polioliol se selecciona de:

- 45 (i) los productos de reacción de reactantes, que comprenden un diol, que contiene azufre; y un reactante seleccionado de un aldehído, una cetona y una combinación de los mismos;
- (ii) los productos de reacción de reactantes, que comprenden un diol, que contiene azufre; un polioliol, que contiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula de polioliol; y un reactante seleccionado de un aldehído, una cetona y una combinación de los mismos;
- (iii) una combinación de (i) y (ii).

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliformal poliol comprende un poliformal poliol de Fórmula (4), en donde cada R<sup>3</sup> es etano-1,2-diilo y cada R<sup>4</sup> es hidrógeno.

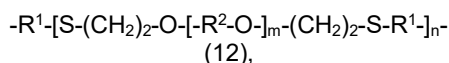
5 4. La composición de la reivindicación 1, en la que la amina se selecciona de dietiltoluenodiamina, dimetiltoluenodiamina y de una combinación de las mismas.

10 5. La composición de la reivindicación 1, que comprende un prepolímero de politioéter-isocianato, que comprende los productos de reacción de reactantes, que comprenden un politioéter poliol y un segundo diisocianato, en donde el politioéter poliol comprende un politioéter poliol, seleccionado de un politioéter poliol de Fórmula (13), un politioéter poliol de Fórmula (14) o una combinación de los mismos:



en donde:

20 cada A tiene independientemente la estructura de Fórmula (12):



en donde:

25 cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>- y -[(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, en donde al menos un grupo -CH<sub>2</sub>- está sustituido con un grupo metilo;

30 cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub> y -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-;

cada X se selecciona de -O-, -S- y -NR<sup>10</sup>-, en donde R<sup>10</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada m se selecciona independientemente de un número racional de 0 a 10;

cada n se selecciona independientemente de un número entero de 1 a 60;

35 cada p se selecciona independientemente de un número entero de 2 a 6;

cada q se selecciona independientemente de un número entero de 0 a 5; y

cada r se selecciona independientemente de un número entero de 2 a 10;

cada y se selecciona independientemente entre 0 a 1;

40 cada R<sup>3</sup> es un enlace sencillo, en donde y es 0; o cada R<sup>3</sup> es independientemente -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-[-O-R<sup>2</sup>-]<sub>m</sub>-O-, en donde y es 1;

45 cada R<sup>4</sup> es independientemente -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2+s</sub>-O-R<sup>5</sup> en donde y es 0; o cada R<sup>4</sup> es independientemente -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-R<sup>5</sup> en donde y es 1;

cada m se selecciona independientemente de un número racional de 0 a 10;

cada s se selecciona independientemente de un número entero de 0 a 10;

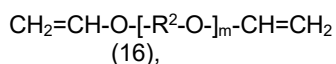
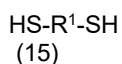
50 cada R<sup>5</sup> es independientemente -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-OH, en donde cada t se selecciona independientemente de un número entero de 1 a 6;

z se selecciona independientemente de un número entero de 3 a 6; y

B es un residuo z-valente de un agente de polifuncionalización B(R<sup>8</sup>)<sub>z</sub>, en donde cada R<sup>8</sup> es un resto que es reactivo con un grupo -SH terminal o -CH=CH<sub>2</sub> terminal.

55 6. La composición de la reivindicación 1, en la que el politioéter poliol comprende los productos de reacción de un politioéter terminado en tiol y de un vinil éter hidroxi-funcional.

7. La composición de la reivindicación 6, en la que el politioéter terminado en tiol comprende los productos de reacción de uno o más compuestos de Fórmula (15); uno o más compuestos de Fórmula (16); y uno o más agentes de polifuncionalización:



60 en donde:

65 cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>- y -[(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-; en donde al menos un grupo -CH<sub>2</sub>- está sustituido con un grupo metilo;

cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>- y -[(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-;

cada X se selecciona de -O-, -S- y NR<sup>10</sup>, en donde R<sup>10</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo;  
cada m se selecciona independientemente de un número racional de 0 a 10;  
cada p se selecciona independientemente de un número entero de 2 a 6;  
cada q se selecciona independientemente de un número entero de 0 a 5; y  
cada r se selecciona independientemente de un número entero de 2 a 10.

- 5
8. La composición de la reivindicación 6, en la que el primer diisocianato y el segundo diisocianato comprenden un diisocianato alifático.
- 10
9. La composición de la reivindicación 6, que comprende del 15 % en peso al 55 % en peso del prepolímero de poliformal-isocianato y del 45 % en peso al 85 % en peso del prepolímero de politioéter-isocianato, en donde el % en peso está basado en el peso total del prepolímero de poliformal-isocianato y el prepolímero de politioéter-isocianato en la composición.
- 15
10. La composición de la reivindicación 6, en donde la relación molar del segundo diisocianato al politioéter polioliol es mayor de 2 a 1.
- 20
11. Una abertura sellada con un sellador, que comprende la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

