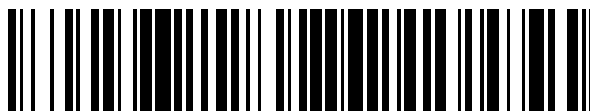


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 533**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/17** (2006.01)

**C08G 59/50** (2006.01)

**C08G 59/66** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2014 PCT/US2014/069710**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15094896**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2014 E 14824264 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 3083749**

54 Título: **Proceso para formar un polímero orgánico en una reacción de un polieno, una resina epoxi y una mezcla de agentes de curado de tiol y amina**

30 Prioridad:

**18.12.2013 US 201361917819 P**

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

**13.07.2020**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**COLSON, ADAM C.;  
HEATH, WILLIAM;  
ATHEY, PHILLIP S.;  
SHAH, HARSHAD M.;  
XU, QIUYUN y  
WILMOT, NATHAN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 773 533 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

Proceso para formar un polímero orgánico en una reacción de un polieno, una resina epoxi y una mezcla de agentes de curado de tiol y amina

5 Esta invención se refiere a un proceso para obtener polímeros curando un polieno y una resina epoxi con una mezcla de agentes de curado de tiol y amina.

10 Los polímeros elastoméricos (de caucho) se usan ampliamente, en una amplia variedad de aplicaciones. Los polímeros elastoméricos se utilizan para fabricar neumáticos, muchos tipos de sellos, juntas, tubos, tuberías y mangueras flexibles, fundas y cubiertas para equipos mecánicos, conductos de gestión de aire, diafragmas, revestimientos protectores para muchos sustratos, suelas de zapatos, ruedas, absorbedores de impacto, calafateo y selladores, separadores flexibles y una amplia gama de productos de amortiguación.

15 Muchas aplicaciones in situ requieren que el polímero elastomérico se forme y se le dé forma en el punto de uso. Los selladores son una ilustración de esto; muchos selladores deben aplicarse como un material líquido o semi-líquido, que después debe endurecerse in situ. En tales casos, a menudo no es práctico usar un material termoplástico, ya que el equipo de procesamiento en estado fundido necesario o no está disponible in situ o no se puede adaptar tecnológica o económicamente a la aplicación específica. Debido al coste del equipo de procesamiento necesario, los polímeros que requieren procesamiento en estado fundido generalmente están limitados a aplicaciones en las que la pieza se puede preformar en grandes cantidades.

20 Aunque varios tipos de estos polímeros curables se usan comercialmente, los poliuretanos son el tipo de polímeros usados en los volúmenes más grandes en estas aplicaciones. Los poliuretanos se pueden producir de manera fácil y económica a prácticamente cualquier escala mediante la reacción de precursores de bajo peso molecular. Mediante la juiciosa selección de materiales de partida y catalizadores, se puede hacer que estos precursores reaccionen a temperaturas bajas a moderadas, a veces incluso en condiciones ambientales, para formar un material elastomérico resistente, de alto peso molecular.

25 Un problema con los poliuretanos es que, aunque la química del isocianato es fundamental para sus beneficios, existen problemas potenciales de exposición de los trabajadores si los compuestos de poliisocianato no se manejan adecuadamente.

30 Una forma de limitar la exposición humana a los compuestos de isocianato sería proporcionar un sistema polimérico curable alternativo que no contenga compuestos de isocianato libres. Sin embargo, actualmente no hay otro sistema de polímeros disponible que ofrezca las ventajas de curar rápidamente a partir de precursores líquidos de baja viscosidad a temperatura ambiente o a temperaturas lo más moderadamente elevadas, que sea adecuado para aplicaciones in situ a pequeña escala (que al mismo tiempo sea también completamente adecuado para la producción de piezas a gran escala industrial) y para formar un material elastomérico que tenga una buena combinación de alargamiento y resistencia a la tracción.

35 La química del tiol-eno se ha propuesto como una ruta para obtener polímeros a partir de precursores de baja viscosidad. La reacción de tiol-eno puede proceder extremadamente rápido bajo algunas condiciones y, como una reacción de adición, no produce subproductos de reacción que necesitan ser eliminados. Sin embargo, no se han desarrollado sistemas de tiol-eno que se curen para formar materiales elastoméricos con propiedades similares a las de los elastómeros de poliuretano. Los materiales de tiol-eno son en su mayoría polímeros duros y vídriosos que tienen un alargamiento muy bajo.

40 Se han hecho algunos intentos para extender las propiedades de los polímeros de tiol-eno formando híbridos de tiol-eno/epoxi. Por ejemplo, Sangermano et al. en "Preparation and characterization of hybrid thiol-ene/epoxy UV-thermal dual-cured systems", Polym. Int. 2010:50:1046-1051, describe un intento para obtener tales híbridos. Los productos no son elastoméricos. Tienen una única temperatura de transición vítrea en el intervalo de 16-25°C mediante análisis térmico mecánico dinámico. Carioscia et al., "Evaluation and control of thiol-ene/thiol-epoxy hybrid networks", Polymer 48 (2007) 1526-1532, describe sistemas de redes interpenetrantes de tiol-eno/tiol-epoxi para aplicaciones dentales. Estos tampoco son elastoméricos. Tienen temperaturas únicas de transición vítrea de aproximadamente 71-75°C.

El documento GB1460571 describe una composición adhesiva que comprende 100 partes en peso de resina epoxi; 10-150 partes en peso de polímerocaptano más un polieno (III) y 1-40 partes en peso de endurecedor para la resina epoxi.

50 Shin, et al., en "Segmented Polythiourethane Elastomers through Sequential Thiol-Ene and Thiol-Isocyanate Reactions", Macromolecules 2009, 42, 3294-3301, describen politiuretanos elásticos. Estos se sintetizaron produciendo un prepolímero terminado en tiol mediante reacción de tiol-eno catalizada con fosfina entre 1,6-hexanoditiol y diacrilato de 1,4-butandiol, y después una extensión de cadena del prepolímero con un compuesto de poliisocianato. Esta síntesis se realiza en disolución y el producto se aísla por precipitación. Como tal, este no es un proceso industrialmente viable.

55 Esta invención es en un aspecto un proceso para formar un polímero, que comprende a) formar una mezcla de

reacción que contiene 1) al menos un compuesto de polieno que tiene un promedio de al menos dos grupos que contienen dobles enlaces carbono-carbono alifáticos capaces de reaccionar con un grupo tiol, en donde al menos uno de tales dobles enlaces carbono-carbono alifáticos está separado del otro dicho doble enlace carbono-carbono alifático por un grupo espaciador alifático que tiene un peso de al menos 1000 unidades de masa atómica, 2) de 20 a 150 partes en peso, por 100 partes en peso del componente 1), de al menos una resina epoxi que tiene un promedio de al menos 1,5 grupos epoxi por molécula y un peso equivalente promedio de epoxi en número de hasta 1000 y 3) al menos un agente de curado de tiol que tiene al menos dos grupos tiol y al menos un agente de curado de amina que tiene al menos dos hidrógenos de amina, estando presentes los agentes de curado de tiol y amina en una relación molar de 1:99 a 99:1, y b) curando la mezcla de reacción para formar el polímero.

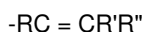
La invención proporciona una ruta versátil, sin isocianato, para obtener polímeros que tienen propiedades muy útiles. La invención es versátil desde el punto de vista del procesamiento, ya que la mezcla de reacción se puede adaptar para curar en una amplia gama de condiciones a través de la selección de materiales de partida y catalizadores particulares. A menudo, los reactivos se polimerizan espontáneamente incluso a temperatura ambiente y pueden curarse sin aplicar calor para formar un polímero que tenga propiedades útiles. Este atributo es muy beneficioso en ciertas aplicaciones, especialmente en ciertos usos de selladores y adhesivos in situ. Alternativamente, la mezcla de reacción puede formularse para curarse lentamente hasta que se exponga a condiciones específicas tales como una temperatura elevada y, en algunos casos, una fuente de radicales libres.

De manera similar, las propiedades del polímero resultante se varían fácilmente para producir productos que tienen propiedades adaptadas a aplicaciones particulares. Una forma de variar esas propiedades es a través de ajustes en las proporciones de los agentes de curado de tiol y amina. Por lo tanto, se proporciona una herramienta simple mediante la cual las propiedades del polímero se pueden ajustar dentro de ciertos intervalos para adaptarse a las necesidades de aplicaciones específicas.

El compuesto de polieno tiene al menos dos enlaces dobles carbono-carbono alifáticos ("grupos eno") capaces de participar en una reacción de adición de tiol-eno. Al menos uno de estos grupos eno está separado de cada uno de los otros grupos eno por un grupo espaciador alifático flexible que tiene un peso de al menos 1000 unidades de masa atómica. Se prefiere que cada uno de estos grupos eno esté separado de cada uno de los otros por tal grupo espaciador alifático flexible. Los grupos eno son preferiblemente terminales, es decir, en los extremos de las cadenas moleculares.

El polieno tiene preferiblemente no más de 8, más preferiblemente no más de 6, aún más preferiblemente no más de 4 grupos eno.

Los grupos eno son enlaces dobles carbono-carbono alifáticos o, menos preferiblemente, alicíclicos en los que un átomo de hidrógeno está unido a al menos uno de los átomos de carbono. Los dobles enlaces carbono-carbono pueden tomar la forma:



en donde R, R' y R'' son independientemente hidrógeno o un sustituyente orgánico, sustituyente orgánico que puede estar sustituido, siempre que al menos uno de R, R' y R'' sea un átomo de hidrógeno. Cualquiera de R, R' y R'' puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo o alquilo sustituido que tiene hasta 12, preferiblemente hasta 4 y más preferiblemente hasta 3 átomos de carbono. R es preferiblemente hidrógeno o metilo. Se prefiere que R' y R'' son cada uno hidrógeno y es más preferido que R, R' y R'' sean todos hidrógeno.

En algunas realizaciones, los grupos eno se proporcionan en forma de grupos terminales carboxilato  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados, tales como, por ejemplo, grupos acrilato (-O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>) o grupos metacrilato (-O-C(O)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>). En algunas realizaciones, los grupos eno son grupos vinilo terminal (-CH=CH<sub>2</sub>). Los grupos vinilo pueden ser grupos vinilarilo, en los que el grupo vinilo está unido directamente a un anillo de carbono de un anillo aromático tal como un anillo de fenilo. En algunas realizaciones, los grupos eno son grupos alilo terminal (-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>). El compuesto de polieno puede tener grupos eno de diferentes tipos, o todos los grupos eno pueden ser iguales.

Cada grupo espaciador tiene un peso de al menos 1.000 unidades de masa atómica, preferiblemente al menos 1.500 unidades de masa atómica, más preferiblemente al menos 2.000 unidades de masa atómica, aún más preferiblemente al menos 3.000 unidades de masa atómica y en algunas realizaciones al menos 4.000 masa atómica unidades. El peso de los grupos espaciadores flexibles puede ser de hasta 20.000, y preferiblemente es de hasta 12.000, más preferiblemente de hasta 8.000. Cada grupo espaciador incluye preferiblemente al menos una cadena que tiene una masa de al menos 1.000 unidades de masa atómica que, en el curado, produce en el polímero resultante una fase elastomérica que tiene una temperatura de transición vítrea de no más de -20°C, preferiblemente no más de -35°C y más preferiblemente no más de -40°C.

Los grupos espaciadores son alifáticos. Los grupos espaciadores alifáticos preferidos incluyen grupos que contienen secuencias de enlaces simples carbono-carbono alifáticos lineales o ramificados y/o enlaces dobles no conjugados, enlaces de éter alifático, enlaces de amina alifática y/u otros enlaces similares dentro de su cadena principal. Tales secuencias pueden tener, por ejemplo, al menos 5 átomos o al menos 10 átomos de longitud y pueden tener hasta varios cientos de átomos de longitud. Estas secuencias se pueden intercalar con varios grupos de unión tales como amida, uretano, urea, éster, carbonato de imida y similares. Estas secuencias pueden estar intercaladas con grupos

aromáticos, siempre que dichos grupos aromáticos constituyan preferiblemente no más del 25%, preferiblemente no más del 5% del peso del grupo espaciador alifático.

En realizaciones preferidas, cada uno de los grupos espaciadores contiene una cadena de poliéter alifático, que puede formar todo o una parte de cada uno de tales grupos espaciadores. La cadena de poliéter alifático tiene preferiblemente un peso de al menos 1.500, más preferiblemente al menos 2.000, aún más preferiblemente al menos 3.000, y en algunas realizaciones al menos 4.000, como mucho hasta 20.000, preferiblemente hasta 12.000 y más preferiblemente hasta 8.000. La cadena de poliéter puede ser, por ejemplo, un polímero de uno o más de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de tetrametileno y similares. Se ha encontrado que las cadenas de poliéter que tienen grupos laterales tales como, por ejemplo, polímeros de uno o más de óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y similares, proporcionan resultados particularmente buenos. en la formación de un polímero segregado en fases que tiene buenas propiedades. Un grupo espaciador especialmente preferido contiene una cadena de poli(óxido de 1,2-propileno) o una cadena aleatoria de óxido de propileno-óxido de co-etileno que contiene hasta 40%, preferiblemente hasta 25%, más preferiblemente hasta aproximadamente 15%, por peso de óxido de etileno copolimerizado. Tales grupos espaciadores especialmente preferidos pueden tener segmentos terminales de poli(óxido de etileno), siempre que tales segmentos no constituyan en el agregado más del 40%, preferiblemente no más del 25% y más preferiblemente no más del 15% del peso total del poliéter

Una clase preferida de compuestos de polieno son los poliéteres terminados en eno, especialmente poliéteres terminados en eno que tienen un peso molecular de al menos 2.000 (preferiblemente al menos 4.000) hasta 12.000 (preferiblemente hasta 8.000) y de 2 a 8, preferiblemente 2 a 6 o de 2 a 4 grupos eno por molécula.

El poliéter polioliol usado para obtener el poliéter terminado en eno preferido en algunas realizaciones no tiene más de 50 µeq/g de insaturación terminal. La insaturación terminal en un poliéter polioliol es indicativa de la presencia de especies de poliéter monofuncionales en el producto. Por lo tanto, cantidades menores de insaturación terminal indican que el producto tiene una cantidad menor de especies de poliéter monofuncionales. Se entiende que las especies de poliéter monofuncionales se forman cuando el óxido de alquileo (especialmente el óxido de propileno) se isomeriza para formar alcohol alílico y/o alcohol propenílico, que son monoalcoholes que se alcoxilan para formar moléculas monofuncionales. El nivel de insaturación terminal puede ser, por ejemplo, menos de 20 µeq/g, menos de 10 µeq/g, menos de 7 µeq/g o menos de 5 µeq/g.

Hay varios enfoques para obtener poliéteres terminados en eno. Un enfoque implica proteger terminalmente los grupos hidroxilo de un poliéter polioliol con un compuesto eno que también tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo para formar un enlace al extremo de la cadena de poliéter. Los ejemplos de tales compuestos de terminación de cadena incluyen compuestos isocianato que contienen eno tales como, por ejemplo, 3-isopropenil- $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencilisocianato (TMI) o isocianatoetilmetacrilato (IEM). Los poliéteres terminados en eno también pueden prepararse protegiendo terminalmente un poliéter polioliol con un haluro etilénicamente insaturado tal como cloruro de vinilo bencilo, un siloxano etilénicamente insaturado tal como viniltrimetoxilsilano o un compuesto de epóxido etilénicamente insaturado.

Otro enfoque para obtener un poliéter terminado en eno es proteger terminalmente un poliéter polioliol como se ha descrito anteriormente con un compuesto de poliisocianato, preferiblemente un diisocianato. El poliisocianato puede ser, por ejemplo, un poliisocianato aromático tal como diisocianato de difenilmetano o diisocianato de tolueno, o un poliisocianato alifático tal como diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno hidrogenado, diisocianato de difenilmetano hidrogenado y similares. Esto produce un prepolímero que contiene grupos uretano y grupos isocianato terminales. Los grupos isocianato se protegen terminalmente entonces por reacción con un compuesto de protección terminal reactivo con isocianato que tiene un grupo hidroxilo y un grupo eno como se ha descrito anteriormente. Los ejemplos de tales compuestos de protección terminal reactivos con isocianato incluyen, por ejemplo, alcohol alílico, alcohol vinílico y compuestos de hidroxialquilacrilato y/o hidroxialquilmetacrilato tales como hidroxietilacrilato e hidroxietilmetacrilato.

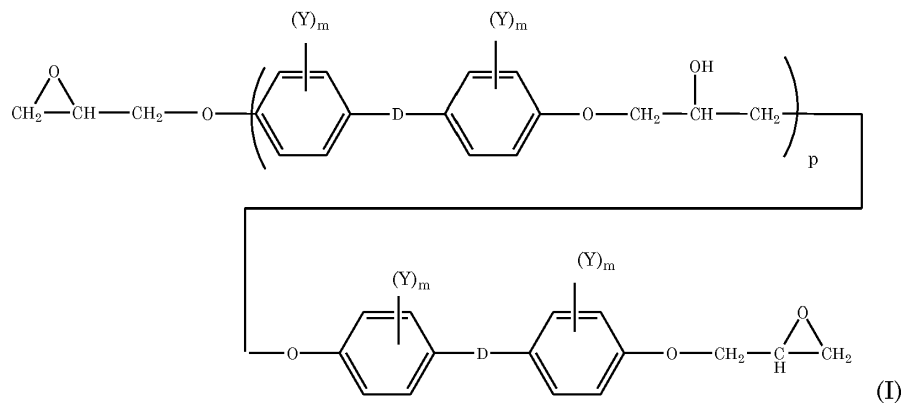
La resina epoxi es uno o más materiales que tienen un promedio numérico de al menos 1,5, preferiblemente al menos 1,8 grupos epóxido por molécula, y un peso epoxi equivalente de hasta 1.000. El peso epoxi numérico promedio equivalente preferiblemente es de hasta 500, más preferiblemente hasta 250 y aún más preferiblemente hasta 225. La resina epoxi tiene preferiblemente hasta ocho grupos epóxido y más preferiblemente tiene 1,8 a 4, especialmente 1,8 a 3, grupos epóxido por molécula.

La resina epoxi es preferiblemente un líquido a temperatura ambiente, para facilitar la mezcla fácil con otros componentes. Sin embargo, es posible usar una resina epoxi sólida (a 25°C), particularmente si la resina epoxi es soluble en el compuesto de polieno, y/o si la resina epoxi se proporciona en forma de una disolución en un disolvente adecuado.

Entre las resinas epoxi útiles se incluyen, por ejemplo, poliglicidil éteres de compuestos polifenólicos. Un tipo de compuesto polifenólico es un difenol (es decir, tiene exactamente dos grupos hidroxilo aromáticos) como, por ejemplo, resorcinol, catecol, hidroquinona, bifenol, bisfenol A, bisfenol AP (1,1-bis (4-hidroxifenil)-1-feniletano), bisfenol F, bisfenol K, tetrametilbifenol, o mezclas de dos o más de los mismos. El poliglicidil éter de tal difenol se puede anticipar

siempre que el peso de epoxi equivalente sea aproximadamente 1.000 o menos, preferiblemente aproximadamente 250 o menos y más preferiblemente aproximadamente 225 o menos.

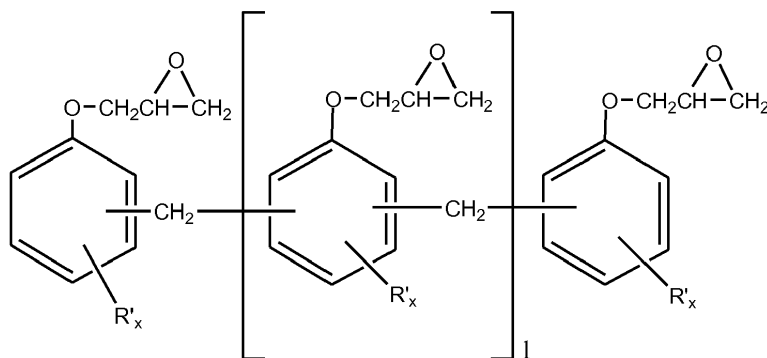
Los éteres poliglicídlicos de polifenoles adecuados incluyen los representados por la estructura (I)



5 en donde cada Y es independientemente un átomo de halógeno, cada D es un grupo hidrocarbonado divalente que tiene adecuadamente de 1 a aproximadamente 10, preferiblemente de 1 a aproximadamente 5, más preferiblemente de 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono, -S-, -S-S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO<sub>3</sub>-CO- u -O-, cada m puede ser 0, 1, 2, 3 o 4 y p es un número tal que el compuesto tiene un peso epoxi equivalente de hasta 1.000, preferiblemente de 170 a 500 y más preferiblemente de 170 a 225. p normalmente es de 0 a 1, especialmente de 0 a 0,5.

10 Los éteres poliglicídlicos de polifenoles modificados con ácidos grasos, como D.E.R. 3680 de The Dow Chemical Company, son resinas epoxi útiles.

Otros éteres poliglicídlicos de polifenoles útiles incluyen resinas epoxi de novolac. La resina epoxi novolac se puede describir generalmente como un compuesto de polifenol con enlace puente de metileno, en el que algunos o todos los grupos fenol están protegidos terminalmente con epichlorhidrina para producir el correspondiente glicidiléter. Los anillos de fenol pueden estar sin sustituir, o pueden contener uno o más grupos sustituyentes que, si están presentes, son preferiblemente alquilo que tiene hasta seis átomos de carbono y más preferiblemente metilo. La resina epoxi novolac en algunas realizaciones tiene un peso epoxi equivalente de aproximadamente 156 a 300, preferiblemente de aproximadamente 170 a 225 y especialmente de 170 a 190. La resina epoxi novolac puede contener, por ejemplo, de 2 a 10, preferiblemente de 3 a 6, más preferiblemente de 3 a 5 grupos epóxido por molécula. Entre las resinas epoxi novolac adecuadas se encuentran las que tienen la estructura general:



en la que l es de 0 a 8, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3, cada R' es independientemente alquilo o alquilo sustituido de manera inerte, y cada x es independientemente 0 a 4, preferiblemente 0 a 2 y más preferiblemente 0 a 1. R' es preferiblemente metilo si está presente.

25 Otros poliglicidil éteres de compuestos de polifenol útiles incluyen, por ejemplo, tris(glicidiloxifenil)metano, tetraquis(glicidiloxifenil)etano y similares.

Todavía otras resinas epoxi útiles incluyen poliglicidil éteres de polioles alifáticos, en los que el peso equivalente de epoxi es de hasta 1.000, preferiblemente hasta 500, más preferiblemente hasta 250, y especialmente hasta 200. Estos pueden contener de 2 a 6 grupos epoxi por molécula. Los polioles pueden ser, por ejemplo, alquilenglicoles y polialquilenglicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y similares, así como polioles de mayor funcionalidad tales como glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol y similares. Estos se usan preferiblemente junto con una resina epoxi aromática tal como un glicidiléter de un bifenol o una resina epoxi novolac.

Aún otras resinas epoxi útiles incluyen tetraglicidil diaminodifenilmetano; compuestos que contienen oxazolidona como se describe en la patente de EE.UU. No. 5,112,932; epóxidos cicloalifáticos; y copolímeros de epoxi-isocianato avanzados tales como los comercializados como D.E.R.<sup>TM</sup> 592 y D.E.R.<sup>TM</sup> 6508 (The Dow Chemical Company), así como las resinas epoxi descritas en el documento WO 2008/140906.

5 Se pueden proporcionar de 20 a 150 partes en peso de resina(s) epoxi a la mezcla de reacción, por 100 partes en peso del(de los) compuesto(s) eno (componente 1) anterior). Se ha encontrado que esta proporción de resina epoxi a compuesto eno proporciona un polímero que tiene una combinación de alargamiento elevado y buena resistencia a la tracción. Dentro de este amplio intervalo, el alargamiento generalmente disminuye con una cantidad creciente de resina epoxi, mientras que la resistencia a la tracción y el módulo elástico tienden a aumentar. Cuando la cantidad de resina epoxi está dentro del intervalo anterior, la resina epoxi tiende a curarse para formar una fase de resina discontinua dispersada en una fase continua constituida principalmente por el compuesto eno curado (componente 1)).

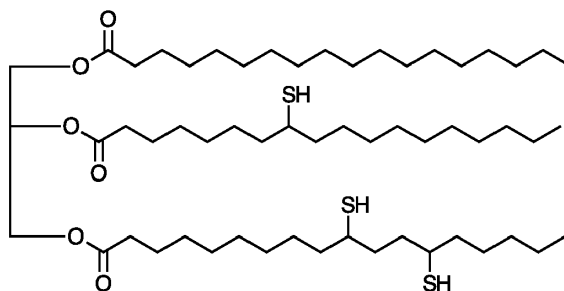
15 Si se proporciona una mayor cantidad de resina epoxi, a menudo se observa una inversión de fase, en la que la resina epoxi curada constituye principalmente una fase continua del polímero final, dando como resultado un producto de bajo alargamiento que tiene propiedades similares a las resinas epoxi endurecidas convencionales. Para evitar formar un material de tan bajo alargamiento, se prefiere proporcionar no más de 125 partes en peso de resina(s) epoxi por 100 partes en peso del compuesto(s) eno (componente 1)). Una cantidad más preferida es de hasta 110 partes en peso de resina(s) epoxi por 100 partes en peso de los compuestos eno (componente 1)), y una cantidad aún más preferida es hasta 105 partes. La cantidad más baja preferida es al menos 25 o al menos 40 partes en peso de resina epoxi por 100 partes en peso del (de los) compuesto(s) eno (componente 1)).

20 La mezcla de reacción además contiene al menos un agente de curado de politiol que puede reaccionar tanto con los grupos eno del compuesto eno (componente 1)) como con los grupos epoxi de la(s) resina(s) epoxi para formar un polímero de alto peso molecular.

25 El agente de curado de politiol contiene al menos dos grupos tiol. El politiol tiene preferiblemente un peso equivalente por grupo tiol de hasta 500, más preferiblemente hasta 200 y aún más preferiblemente hasta 150. Este compuesto de politiol puede contener hasta 8, preferiblemente hasta 4, grupos tiol por molécula.

30 Entre los compuestos de politiol adecuados están los ésteres de mercaptoacetato y mercaptopropionato de polioles de bajo peso molecular que tienen de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4 grupos hidroxilo y un peso equivalente de hasta aproximadamente 75, en el que todos los grupos hidroxilo están esterificados con el mercaptoacetato y/o mercaptopropionato. Los ejemplos de tales polioles de bajo peso molecular incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloetano, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa y similares.

35 Otros compuestos de politiol adecuados incluyen alquilenditioles tales como 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 1,6-hexanoditiol y similares, tritioles como 1,2,3-trimercaptopropano, 1,2,3-tri(mercaptometil)propano, 1,2,3-tri(mercaptoetil)etano, (2,3-bis(2-mercaptoetil)tio)1-propanotiol y similares. Aún otro compuesto de politiol útil es un ácido graso sustituido con mercapto que tiene al menos 2 sustituyentes mercapto en las cadenas de ácido graso, como, por ejemplo, que tiene la estructura:



40 La mezcla de reacción contiene adicionalmente, además del agente de curado de tiol, al menos un compuesto de amina que tiene al menos dos hidrógenos de amina. Este agente de curado de amina tiene preferiblemente un peso equivalente por hidrógeno de amina de hasta 150. Un peso equivalente preferido por hidrógeno de amina es de hasta 100. Tal agente de curado contiene al menos un grupo amino primario, y/o al menos dos grupos amino secundarios. El compuesto de amina puede ser, por ejemplo, una amina alifática, una amina aromática o un aminoalcohol.

45 En el caso de una amina alifática, los hidrógenos de amina pueden estar unidos a (a) un átomo de nitrógeno unido directamente a un átomo de carbono alifático acíclico, (b) un átomo de nitrógeno unido directamente a un átomo de carbono que forma parte de un anillo cicloalifático (anillo que puede ser heterocíclico) y/o (c) un átomo de nitrógeno que forma parte él mismo de una estructura cíclica alifática. Entre los agentes de curado adecuados se incluyen, por ejemplo, aminociclohexanoalquilaminas, es decir, ciclohexanos que tienen un sustituyente amino y un sustituyente aminoalquilo en el anillo de ciclohexano. Los ejemplos de tales aminociclohexanoalquilaminas incluyen

- ciclohexanometanamina, 1,8-diamino-p-mentano y 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina (isoforona diamina). Otros agentes de curado de amina útiles incluyen polialquilenpoliaminas lineales o ramificadas tales como, por ejemplo, dietilentriamina, trietilendiamina, tetraetilenpentamina, polietilenpoliaminas superiores, N',N'-bis (2-aminoetil)etano-1,2-diamina, 2-metilpentano-1,5-diamina y similares. Aún otros agentes de curado de amina incluyen alcanos sustituidos con gem-di-(ciclohexanilamino), diaminociclohexano, aminoetilpiperazina y bis((2-piperazina-1-il)etil)amina.
- Las aminas aromáticas adecuadas incluyen, por ejemplo, anilina, toluendiamina, difenilmetanodiamina, dietiltoluendiamina y similares.
- Los aminoalcoholes adecuados incluyen, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, 1-amino-2-propanol, diisopropanolamina y similares.
- La mezcla de reacción puede contener el agente de curado de politol y el agente de curado de amina en una relación molar de 1:99 a 99:1. El aumento de la proporción de agente de curado de amina tiende a conducir a un aumento del módulo y la resistencia a la tracción, con una disminución correspondiente en el alargamiento, hasta que la proporción del agente de curado de amina alcanza del 50 al 60% en peso, después de lo cual los aumentos en la proporción del agente de curado de amina tienden a tener poco más efecto sobre esas propiedades. Por lo tanto, en ciertas realizaciones de la invención, la relación molar de agente de curado de politol a agente de curado de amina es 25:75 a 99:1, o 40:60 a 99:1, o 50:50 a 99:1. La temperatura de transición vítrea también tiende a aumentar a medida que aumenta la proporción de agente de curado de amina.
- La cantidad de la mezcla de agente de curado utilizada puede variar considerablemente, dependiendo de las propiedades que se desean en el producto curado, y en algunos casos dependiendo del tipo de reacciones de curado que se desean. La cantidad máxima de mezcla de agente de curado proporciona típicamente hasta 1,25 equivalentes, preferiblemente hasta 1,15 equivalentes y en algunos casos hasta 1,05 equivalentes de hidrógenos de amina y tiol combinados por equivalente de grupos eno y epoxi. Los excesos mayores del agente de curado tienden a degradar las propiedades del polímero.
- Debido a que la(s) resina(s) epoxi pueden polimerizarse consigo mismas y, en muchos casos, el compuesto eno también es capaz de autopolimerizarse, es posible proporcionar un gran exceso de grupos epoxi y/o eno en la mezcla de reacción. Por lo tanto, por ejemplo, se pueden proporcionar tan solo 0,1, tan solo 0,25 o tan solo 0,5 equivalentes combinados de grupos tiol e hidrógenos de amina en el agente de curado por equivalente de grupos epoxi y eno.
- En algunas realizaciones, la cantidad de agente de curado es cercana a la estequiométrica, es decir, el número combinado de equivalentes de hidrógeno de amina y tiol es algo cercano al número combinado de equivalentes de grupos epoxi y eno proporcionados a la mezcla de reacción. Así, por ejemplo, el agente de curado puede proporcionar de 0,75 a 1,25 equivalentes, de 0,85 a 1,15 equivalentes o de 0,85 a 1,05 equivalentes de hidrógenos de amina y tiol por equivalente de grupos epóxido y eno presentes en la mezcla de reacción.
- La mezcla de reacción en algunas realizaciones contiene al menos un catalizador básico. Para los fines de esta invención, un catalizador básico es un compuesto que es capaz de extraer directa o indirectamente un hidrógeno de un grupo tiol para formar un anión tiolato. En algunas realizaciones, el catalizador básico no contiene grupos tiol y/o hidrógenos de amina. El catalizador es preferiblemente un material que tiene un pKa de al menos 5, preferiblemente al menos 10.
- Entre los tipos útiles de catalizadores se incluyen compuestos inorgánicos tales como sales de una base fuerte y un ácido débil, de los cuales son ejemplos el carbonato de potasio y los carboxilatos de potasio; diversos compuestos de amina; y diversas fosfinas.
- Los catalizadores de amina adecuados incluyen diversos compuestos de amina terciaria, compuestos de amidina cíclica o bicíclica tales como 1,8-diazabicyclo-5.4.0-undeceno-7, compuestos de aminofenol terciario, compuestos de amina terciaria de bencilo, compuestos de imidazol o mezclas de dos o más de los mismos.
- Los compuestos de aminofenol terciario contienen uno o más grupos fenólicos y uno o más grupos amino terciarios. Los ejemplos de compuestos de aminofenol terciario incluyen mono-, bis- y tris(dimetilaminometil)fenol, así como mezclas de dos o más de estos. Los compuestos de amina terciaria de bencilo son compuestos que tienen un átomo de nitrógeno terciario, en el que al menos uno de los sustituyentes en el átomo de nitrógeno terciario es un grupo bencilo o bencilo sustituido. Un ejemplo de un compuesto de amina terciaria bencilo útil es N, N-dimetilbencilamina.
- Los compuestos de imidazol contienen uno o más grupos imidazol. Los ejemplos de compuestos de imidazol incluyen, por ejemplo, imidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-undecimidazol, 2-heptadecimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-isopropilimidazol, 2-fenil-4-bencilimidazol, 1-cianoetil-2-undecimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecimidazol, 1-cianoetil-2-isopropilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 2,4-diamino-6-[2'-metilimidazolil-(1')] etil-s-triazina, 2,4-diamino-6-[2'-etilimidazolil-(1')]etil-s-triazina, 2,4-diamino-6-[2'-undecimidazolil-(1')] etil-s-triazina, aducto de ácido 2-metilimidazolio-isocianúrico, aducto de ácido 2-fenilimidazolio-isocianúrico, 1-aminoetil-2-metilimidazol, 2-fenil-4,5-dihidroxiimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroxiimidazol, 2-fenil-4-bencil-5-hidroxiimidazol y compuestos que contienen dos o más anillos de imidazol

obtenidos deshidratando cualquiera de los compuestos de imidazol anteriores o condensándolos con formaldehído.

Otros catalizadores útiles incluyen compuestos de fosfina, es decir, compuestos que tienen la fórmula general  $R^3_3P$ , en donde cada  $R^3$  es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido de forma inerte. La dimetilfenilfosfina, la trimetilfosfina, la trietilfosfina y similares son ejemplos de tales catalizadores de fosfina.

- 5 El catalizador básico está presente en una cantidad catalíticamente efectiva. Una cantidad adecuada es típicamente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 moles de catalizador por equivalente de hidrógenos de amina y tiol en el agente de curado. Una cantidad preferida es de 0,1 a 1 mol de catalizador por equivalente de tiol e hidrógenos de amina en el agente de curado.

Además de los ingredientes anteriores, la mezcla de reacción puede contener otros materiales diversos.

- 10 Uno de tales materiales es un iniciador de radicales libres, y en particular un iniciador de radicales libres térmicamente descomponible que produce radicales libres cuando se calienta a una temperatura en el intervalo de 50 a 160°C, especialmente de 65 a 120°C y más preferiblemente de 70 a 100°C. Tal compuesto iniciador de radicales libres descomponible térmicamente puede tener una temperatura de vida media de 10 minutos de 50 a 120°C. Se prefiere la presencia del iniciador de radicales libres cuando los grupos eno del compuesto de polieno no son fácilmente curables mediante un mecanismo catiónico o aniónico, como suele ser el caso cuando los grupos eno son vinilo, vinilario o alilo.

- La presencia de un iniciador de radicales libres puede permitir que tenga lugar un mecanismo dual de curado, en el que la reacción eno con un tiol se lleva a cabo a través de un mecanismo de radicales libres, y el curado epoxi se realiza mediante un mecanismo aniónico (catalizado por base). Tal enfoque permite que las reacciones eno y epoxi tengan lugar secuencialmente, si se desea, sometiendo la mezcla de reacción primero a condiciones que promuevan la formación de radicales libres por el iniciador de radicales libres, y después a condiciones suficientes para curar el componente de resina epoxi. Alternativamente, ambos mecanismos de curado pueden ocurrir simultáneamente, por ejemplo, seleccionando un iniciador de radicales libres activado por calor, y exponiendo la mezcla de reacción a una temperatura elevada suficiente para activar el iniciador de radicales libres y promover la reacción de curado epoxi.

- 25 Ciertos compuestos eno, en particular aquellos que tienen grupos eno de acrilato y/o metacrilato terminales, pueden homopolimerizarse en presencia de radicales libres. Por lo tanto, en algunas realizaciones, se puede proporcionar un exceso de compuestos eno que tienen grupos eno de acrilato y/o metacrilato (sobre la cantidad de grupos tiol y/o amina en el agente de curado) junto con un iniciador de radicales libres, para promover una cierta cantidad de homopolimerización del compuesto eno además de la reacción de curado eno/tiol y/o eno/amina. En otras realizaciones, el compuesto eno contiene, por ejemplo, grupos vinilo y/o alilo eno, que no se homopolimerizan en un grado significativo en condiciones de radicales libres. En tal caso, la presencia de un iniciador de radicales libres aún puede ser beneficiosa, ya que permite el mecanismo de curado dual en el que los grupos eno reaccionan con el tiol a través de un mecanismo de radicales libres y el epoxi se cura a través de un mecanismo catalizado por base.

- Los ejemplos de generadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos de peroxi (tales como, por ejemplo, peróxidos, persulfatos, perboratos y percarbonatos), compuestos azo y similares. Ejemplos específicos incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de di(decanoilo), peróxido de dilauroilo, perneodecanoato de t-butilo, peroxi-2-etil hexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peróxido de di (t-butilo), acetato de t-butilperoxidietilo, peroctoato de t-butilo, peroxi isobutirato de t-butilo, peroxi-3,5,5-trimetil hexanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peroxi pivalato de t-butilo, peroxi pivalato de t-amilo, peroxi-2-etil hexanoato de t-butilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, azo bis(isobutironitrilo), 2,2'-azo bis(2-metilbutironitrilo) y similares.

- Una cantidad útil de iniciador de radicales libres es de 0,2 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto(s) eno.

- Otro componente opcional es uno o más compuestos eno de bajo peso equivalente. Dicho(s) compuesto(s) tienen uno o más grupos eno como se ha descrito anteriormente y pueden tener, por ejemplo, un peso equivalente por grupo eno de hasta aproximadamente 450, preferiblemente hasta aproximadamente 250. Tales compuestos eno de bajo peso equivalente se pueden producir, para ejemplo, protegiendo terminalmente los grupos hidroxilo de un polioliol de peso equivalente bajo (hasta 125, preferiblemente hasta 75) con un compuesto de isocianato insaturado como 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilisocianato (TMI) o isocianatoetilmetacrilato (IEM), un haluro etilénicamente insaturado tal como cloruro de vinilbencilo, un siloxano etilénicamente insaturado tal como viniltrimetoxilsilano o un compuesto epoxi etilénicamente insaturado. Los compuestos eno de bajo peso equivalente también se pueden producir protegiendo terminalmente un poliisocianato, preferiblemente un diisocianato, con un compuesto de protección terminal reactivo de isocianato que tiene un grupo hidroxilo y un grupo eno como se ha descrito anteriormente. Otros compuestos eno útiles de bajo peso equivalente incluyen compuestos de divinil areno tales como divinil benceno.

- Se pueden producir mezclas de compuestos eno de alto y bajo peso equivalente (1) haciendo reaccionar un exceso de un poliisocianato con un poliéter polioliol, opcionalmente en presencia de un extensor de cadena, para formar un cuasi-prepolímero que contiene compuestos de poliéter terminados en isocianato y poliisocianatos sin reaccionar (monoméricos) y después (2) proteger terminalmente los grupos isocianato con un compuesto de protección terminal de isocianato que tiene un grupo hidroxilo y un grupo eno como se ha descrito anteriormente. Esto protege



terminalmente las moléculas de prepolímero y los compuestos de isocianato monoméricos restantes para producir una mezcla de compuestos eno de alto y bajo peso equivalente.

5 La mezcla de reacción puede contener otros materiales además de los descritos anteriormente. Dichos materiales adicionales pueden incluir, por ejemplo, uno o más colorantes, uno o más disolventes o diluyentes reactivos, uno o más antioxidantes, uno o más conservantes, una o más fibras, una o más cargas en forma de partícula no fibrosas (que incluyen micrones y nanopartículas), agentes humectantes y similares.

10 La mezcla de reacción preferiblemente está sustancialmente libre de compuestos de isocianato. Dichos compuestos, si están presentes, constituyen preferiblemente como máximo 1%, más preferiblemente como máximo 0,5% del peso de la mezcla de reacción. Lo más preferiblemente, la mezcla de reacción no contiene una cantidad medible de compuestos de isocianato.

La etapa de curado se puede realizar de varias maneras.

15 En el método más simple, los materiales de partida se combinan simplemente a temperatura ambiente y se deja que reaccionen. En general, es beneficioso combinar el(los) compuesto(s) eno con la(s) resina(s) epoxi antes de añadir el(los) agente(s) de curado. Se prefiere mezclar íntimamente los compuestos eno con las resinas epoxi antes de añadir el agente de curado. Esta mezcla se puede hacer, por ejemplo, usando un mezclador de laboratorio de alta velocidad u otro dispositivo adecuado. Si alguno de los compuestos eno y/o la(s) resina(s) epoxi es sólido a temperatura ambiente, los materiales se pueden calentar para fundir o ablandar los sólidos para facilitar la mezcla.

20 A menudo es conveniente formular los materiales de partida en un sistema de dos componentes. El primer componente contiene el(los) compuesto(s) eno y resina(s) epoxi y el segundo componente incluye los agentes de curado. Generalmente se prefiere formular el catalizador básico en uno o ambos agentes de curado para evitar la reacción prematura de los compuestos eno y/o epoxi. Se pueden formular otros ingredientes en uno o ambos componentes, siempre que dichos compuestos no reaccionen indeseablemente con ellos.

La mezcla de reacción se aplica después a un sustrato y/o se introduce en un molde u otro recipiente donde se va a realizar el curado.

25 Se puede utilizar un amplio intervalo de temperaturas de curado, como, por ejemplo, una temperatura de 0 a 180°C. Las reacciones de curado en muchos casos proceden a temperatura ambiente aproximadamente (10 a 35°C), y el curado puede realizarse en tales casos sin mayor calentamiento. En tales casos, el agente de curado puede simplemente mezclarse con el(los) compuesto(s) eno y resina(s) epoxi a temperatura ambiente y la mezcla resultante se deja curar. La reacción de curado es generalmente exotérmica, y puede producirse un aumento de temperatura correspondiente.

30 A menudo se observa un curado más rápido y/o más completo a temperaturas más altas, y por esa razón puede ser deseable en algunas realizaciones calentar la mezcla de reacción. Esto puede hacerse, por ejemplo, (a) calentando uno o más de los materiales de partida antes de mezclarlo con los otros para formar la mezcla de reacción y/o (b) calentando la mezcla de reacción después de que se haya formado combinando las materias primas. Si se realiza un curado a temperatura elevada, una temperatura de curado adecuada es de 35 a 180°C. Una temperatura de curado más preferida es de 50 a 120°C y una temperatura de curado aún más preferida es de 50 a 90°C.

35 En algunas realizaciones, el curado puede realizarse exponiendo la mezcla de reacción a radicales libres y/o condiciones que generan radicales libres. Esto se puede hacer, si se desea, además de realizar un curado a temperatura elevada. Los radicales libres se pueden proporcionar de varias maneras. En algunas realizaciones, la mezcla de reacción se expone a una fuente de luz, preferiblemente una fuente de luz ultravioleta tal como una lámpara de descarga de mercurio o un LED que produce UV. La fuente de luz ultravioleta puede proporcionar radiación UV a una intensidad de, por ejemplo, 10 mW/cm<sup>2</sup> a 10 W/cm<sup>2</sup>. En otras realizaciones, la mezcla de reacción se expone a un plasma. En otras realizaciones más, los radicales libres se generan por la descomposición de un compuesto iniciador de radicales libres como se ha descrito anteriormente. En el último caso, los radicales libres pueden generarse térmicamente exponiendo la mezcla de reacción a una temperatura elevada, promoviendo así un mecanismo de curado por radicales libres, así como acelerando la reacción de la(s) resina(s) epoxi con el agente de curado.

Las condiciones de radicales libres tienden a promover la reacción de curado de eno-tiol pero no la reacción de curado epoxi. Por lo tanto, generalmente es necesario proporcionar un catalizador para la reacción de curado epoxi incluso si se realiza un curado por radicales libres.

40 En algunos casos, especialmente cuando el compuesto eno contiene grupos eno de acrilato y/o metacrilato, las condiciones de radicales libres también pueden promover una homopolimerización del (de los) compuesto(s) eno. Cuando se desea promover dicha homopolimerización, la mezcla de reacción incluye preferiblemente al menos un compuesto eno que tiene grupos eno de acrilato y/o metacrilato, y también incluye preferiblemente un exceso de grupos eno y epoxi, en relación con la cantidad de agente de curado, tal como al menos 1,25, hasta tanto como 10 equivalentes de grupos eno y epoxi por equivalente de tiol e hidrógeno de amina en el agente de curado. Si no se desea la homopolimerización del eno, se prefiere que los compuestos eno estén desprovistos de grupos eno tales como los grupos acrilato y metacrilato, que se homopolimerizan en condiciones de radicales libres.

El polímero curado en algunas realizaciones tiene un alargamiento de rotura de al menos 50%, según se determina de acuerdo con ASTM D1708. El alargamiento a la rotura puede ser de hasta 1000% o más. Un alargamiento típico es del 50 al 200%, especialmente del 50 al 110%. La resistencia a la tracción es a menudo de al menos 2 MPa (aproximadamente 300 psi), en algunas realizaciones es de al menos 10 MPa (aproximadamente 1.450 psi), y en realizaciones especialmente preferidas es de al menos 15 MPa (aproximadamente 2.175 psi). La resistencia a la tracción puede ser de 30 MPa (aproximadamente 4.350 psi) o más, pero generalmente es de hasta 21 MPa (aproximadamente 3.000 psi). El polímero en muchas realizaciones tiene una dureza Shore A de 60 a 95, más típicamente de 70 a 95 y aún más típicamente de 70 a 90, aunque se pueden producir polímeros más duros. Una ventaja de esta invención es que las propiedades se pueden adaptar mediante la selección de materiales de partida, las proporciones de los materiales de partida y, en cierta medida, la forma de curado.

Un polímero de la invención puede tener una temperatura de transición vítrea de 20°C a 120°C o superior. En general, la temperatura de transición vítrea tiende a aumentar a medida que aumenta la proporción de agente de curado de amina. En algunas realizaciones, la temperatura de transición vítrea es al menos 50°C o al menos 70°C.

El proceso y el polímero de la invención son muy adecuados para fabricar una amplia variedad de recubrimientos, adhesivos, selladores y materiales elastoméricos tales como sellos y juntas. Ejemplos de estos productos incluyen neumáticos, sellos, juntas, tubos, tuberías y mangueras flexibles, mangas y cubiertas para equipos mecánicos, conductos de gestión de aire, diafragmas, recubrimientos protectores para muchos sustratos, suelas de zapatos, ruedas, absorbentes de impacto, calafateo y selladores, espaciadores flexibles y una amplia gama de productos de amortiguación. La invención es muy adecuada para aplicaciones in situ, en las que se forma un recubrimiento, adhesivo, sellador o material elastomérico en el lugar de uso.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no limitan el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

### Ejemplos 1-9 y muestra comparativa A

#### A. Síntesis de poliéter terminado en acrilato

Se cargan 74,5 g (428 mmol) de diisocianato de tolueno (TDI, mezcla 80/20 de isómeros 2,4 y 2,6) en un matraz seco de fondo redondo de 2 L y 4 bocas equipado con agitación superior, sonda de control de temperatura, embudo de adición y entrada de nitrógeno. El matraz y su contenido se calienta a 80°C, y se añaden 827 g (207 mmol) de un di(óxido de propileno)diol de baja insaturación terminal nominalmente difuncional de peso molecular 4000 (Voranol™ 4000LM de Dow Chemical Company). La disolución se agita durante 30 minutos después de que se añade el diol. Se añade una gota de dilaurato de dibutilestaño y la reacción se agita durante 2 horas adicionales. El producto es un prepolímero terminado en isocianato que tiene un contenido de isocianato de 2,04% en peso, según se determina por valoración.

Se llevan a una temperatura de 45°C 881,2 gramos de prepolímero. Se añaden 54,3 g (467,6 mmol) de hidroxietilacrilato (95%) y una gota de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla de reacción se agita a 45°C hasta que no quedan grupos isocianato medibles como se observa por FT-IR. El producto resultante es un poliéter protegido terminalmente con dos grupos acrilato terminales (-O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>) por molécula.

#### B. Producción de polímero.

Ejemplo 1: Se mezclan 25 g de poliéter terminado en acrilato producido en A anterior y 25 g de un diglicidil éter de bisfenol A de peso equivalente de epoxi 180 (D. E. R. 383, de The Dow Chemical Company) en un mezclador de laboratorio de alta velocidad hasta que es homogénea. Separadamente, una mezcla de 75:25 moles de tris(mercaptopropionato) de trimetilolpropano (0,114 moles) (grado técnico Sigma Aldrich) e isoforona diamina (0,038 moles) se mezcla con 76 mg (0,66% en mol basado en grupos tiol) de 1, 8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU, grado técnico Sigma Aldrich). La mezcla de tiol/amina/catalizador se mezcla después con la mezcla de resina epoxi/prepolímero terminado en acrilato en el mezclador de alta velocidad para producir una mezcla transparente. Estas proporciones de materiales de partida proporcionan un equivalente combinado de hidrógenos de amina y tiol por equivalente de grupos de acrilato y epóxido combinados. Una porción de la mezcla se vierte en un molde calentado a 50°C. El molde lleno se coloca después en un horno a 50°C durante la noche. Se obtiene una placa sin pegajosidad.

Ejemplo 2 Se repite el ejemplo 1, excepto que esta vez el agente de curado contiene una proporción molar 50:50 de tris(mercaptopropionato) de trimetilolpropano e isoforona diamina. Las proporciones de los materiales de partida proporcionan aproximadamente 1 equivalente combinado de hidrógenos de tiol y amina por equivalente de grupos de acrilato y epóxido combinados.

Ejemplo 3 Se repite el Ejemplo 1, excepto que esta vez el agente de curado contiene una relación molar de 25:75 de trimetilolpropano tris (mercaptopropionato) e isoforona diamina. Las proporciones de los materiales de partida proporcionan nuevamente aproximadamente 1 equivalente combinado de hidrógenos de amina y tiol por equivalente de grupos acrilato y epóxido combinados.

Ejemplo 4: 25 g de poliéter terminado en acrilato producido en A anterior y 25 g de un diglicidil éter de bisfenol A de

5 peso equivalente de epoxi de 180 (D. E. R. 383, de The Dow Chemical Company) se mezclan en un mezclador de laboratorio de alta velocidad hasta su homogeneidad. Separadamente, se mezcla tris(mercaptopropionato) de trimetilolpropano (0,114 moles) (grado técnico Sigma Aldrich) con aminoetilpiperazina (0,038 moles) y 76 mg (0,66% en moles basado en grupos tiol) de 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU, grado técnico Sigma Aldrich). La mezcla de tiol/amina/catalizador se mezcla después con la mezcla de resina epoxi/prepolímero terminado en acrilato en el mezclador de alta velocidad para producir una mezcla transparente, que se cura como se describe con respecto al ejemplo 1. Estas proporciones de materiales de partida proporcionan aproximadamente 1 equivalente combinado de hidrógenos de amina y tiol por equivalente de grupos acrilato y epóxido combinados.

10 Ejemplo 5: Se repite el ejemplo 1, excepto que esta vez el agente de curado contiene una relación molar 50:50 de tris(mercaptopropionato) de trimetilolpropano y aminoetilpiperazina. Las proporciones de los materiales de partida proporcionan aproximadamente 1 equivalente combinado de hidrógenos de amina y tiol por equivalente de grupos de acrilato y epóxido combinados.

15 Ejemplo 6: Se repite el ejemplo 1, excepto que esta vez el agente de curado contiene una relación molar de 25:75 de tris(mercaptopropionato) de trimetilolpropano y aminoetilpiperazina. Las proporciones de los materiales de partida proporcionan nuevamente aproximadamente 1 equivalente combinado de hidrógenos de amina y tiol por equivalente de grupos de acrilato y epóxido combinados.

20 Ejemplo 7: 25 g de poliéter terminado en acrilato producido en A anterior y 25 g de un diglicidil éter de bisfenol A de un peso equivalentes de epoxi de 180 (D. E. R. 383, de The Dow Chemical Company) se mezclan en un mezclador de laboratorio de alta velocidad hasta su homogeneidad. Separadamente, se mezcla tris(mercaptopropionato) de trimetilolpropano (0,114 moles) (grado técnico Sigma Aldrich) con bis((2-piperazina-1-il)etil)amina (0,038 moles) y 76 mg (0,66% en mol basado en grupos tiol) de 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno (DBU, grado técnico Sigma Aldrich). La mezcla de tiol/amina/catalizador se mezcla después con la mezcla de resina epoxi/prepolímero terminado en acrilato en el mezclador de alta velocidad para producir una mezcla transparente, que se cura como se describe con respecto al ejemplo 1. Estas proporciones de materiales de partida proporcionan aproximadamente 1 equivalente combinado de hidrógeno de amina y tiol por equivalente de grupos acrilato y epóxido combinados.

25 Ejemplo 8: Se repite el ejemplo 1, excepto que esta vez el agente de curado contiene una relación molar 50:50 de tris(mercaptopropionato) de trimetilolpropano y bis((2-piperazina-1-il)etil)amina. Las proporciones de los materiales de partida proporcionan aproximadamente 1 equivalente combinado de hidrógenos de amina y tiol por equivalente de grupos de acrilato y epóxido combinados.

30 Ejemplo 9: Se repite el ejemplo 1, excepto que esta vez el agente de curado contiene una relación molar de 25:75 de tris(mercaptopropionato) de trimetilolpropano y bis((2-piperazina-1-il)etil)amina. Las proporciones de los materiales de partida proporcionan nuevamente aproximadamente 1 equivalente combinado de hidrógenos de amina y tiol por equivalente de grupos de acrilato y epóxido combinados.

35 Muestra comparativa A: Se mezclan 35g de poliéter terminado en acrilato producido en A anterior y 35 g de un diglicidil éter de bisfenol A de peso equivalente de epoxi 180 (D. E. R. 383, de The Dow Chemical Company) en un mezclador de laboratorio de alta velocidad hasta que se homogeneidad. Separadamente, se mezclan 28,22 g de tris(mercaptopropionato) de trimetilolpropano (grado técnico Sigma Aldrich) con 194 mg (0,6% en mol basado en grupos tiol) de 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU, Sigma Aldrich grado técnico). La mezcla de tiol/catalizador se mezcla después con la mezcla de resina epoxi/prepolímero terminado en acrilato en el mezclador de alta velocidad para producir una mezcla transparente. Estas proporciones de materiales de partida proporcionan aproximadamente 1,1 equivalentes combinados de hidrógenos de tiol por equivalentes combinados de grupos acrilato y epóxido. Una porción de la mezcla se vierte en un molde calentado a 50°C. El molde lleno se coloca en un horno a 50°C durante la noche. Se obtiene una placa sin pegajosidad.

40 Ensayo de propiedad: Las placas formadas en cada uno de los ejemplos 1-9 y muestra comparativa se evalúan para determinar la resistencia a la tracción, el alargamiento y el módulo según ASTM D1708. La temperatura de transición vítrea se mide en una muestra de 10 mg de cada placa mediante calorimetría diferencial de barrido, equilibrando la muestra a -90°C y calentando a 200°C a una velocidad de 10°C/minuto.

Los resultados de los ensayos de propiedad son los indicados en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Designación	UN*	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Agente de curado de amina	Ninguno	IPA <sup>1</sup>			AEP <sup>1</sup>			BPEA <sup>1</sup>		
% en mol de sustitución de amina	0	25	50	75	25	50	75	25	50	75
Resistencia a la tracción (MPa)	10,5	12,7	19,4	19,4	12,3	16,0	15,5	12,8	17,8	20,2
Alargamiento (%)	112	84	63	65	81	75	66	77	73	54
T <sub>sol</sub> (°C)	35	55	84	110	51	70	102	55	79	87

\* No es un ejemplo de esta invención. 1IPA es isoforona diamina. AEP es aminoetilpiperazina. BPEA es bis((2-piperazina-1-il)etil)amina.

5 Como se muestra en los datos de la tabla, la sustitución de una parte del agente de curado de tiol por el agente curativo de amina alifática tiende a aumentar la resistencia a la tracción, con alguna disminución del alargamiento, hasta aproximadamente un 50% en peso de reemplazo. Estas propiedades son consistentes con un aumento en la reticulación debido a la mayor funcionalidad de los agentes de curado de amina. La tracción y el alargamiento tienden a nivelarse a medida que más tiol se reemplaza con el agente de curado de amina. Sin embargo, la temperatura de transición vítrea aumenta al aumentar la proporción de amina en el agente de curado, lo que es beneficioso para aplicaciones de temperatura más alta.

#### 10 Ejemplos 10-12 y muestra comparativa B

15 Muestra comparativa B: Se mezclan 25 g del poliéter terminado en acrilato producido en el Ejemplo 1A anterior y 25 g de un éter diglicidílico de bisfenol A de peso equivalente de epoxi 180 (D. E. R. 383, de The Dow Chemical Company) en un mezclador de laboratorio de alta velocidad hasta que su homogeneidad. Separadamente, se mezcla 2,3-bis((2-mercaptoetil)tio)-1-propanotiol (DMPT, 13,18 g, 0,15 equivalentes SH) y DBU (0,0381 g,  $2,50 \times 10^{-4}$  mol). La mezcla de tiol/catalizador se mezcla después con la mezcla de resina epoxi/prepolímero terminado en acrilato en el mezclador de alta velocidad para producir una mezcla transparente. La resina que reacciona se vierte en un molde abierto y se deja curar a temperatura ambiente durante 1-2 horas antes de trasladarla a un horno a 50°C para curar durante la noche.

20 Ejemplo 10: Se mezclan 25 g del poliéter terminado en acrilato producido en el Ejemplo 1A anterior y 25 g de un éter diglicidílico de bisfenol A de peso equivalente de epoxi 180 (D. E. R. 383, de The Dow Chemical Company) en un mezclador de laboratorio de alta velocidad hasta que su homogeneidad. Por separado, se mezclan DMPT (6,588 g, 0,076 moles), isoforona diamina (IPDA, 3,230 g, 0,076 moles) y DBU (0,0381 g,  $2,50 \times 10^{-4}$  moles). La mezcla de tiol/amina/catalizador se mezcla después con la mezcla de resina epoxi/prepolímero terminado en acrilato en el mezclador de alta velocidad para producir una mezcla transparente. La resina que reacciona se vierte en un molde abierto y se deja curar a temperatura ambiente durante 1-2 horas antes de trasladarla a un horno a 50°C para curar durante la noche.

25 Ejemplo 11: Se mezclan 25 g del poliéter terminado en acrilato producido en el Ejemplo 1A anterior y 25 g de un éter diglicidílico de bisfenol A de peso equivalente de epoxi 180 (D. E. R. 383, de The Dow Chemical Company) en un mezclador de laboratorio de alta velocidad hasta que su homogeneidad. Separadamente, se mezclan DMPT (6,588 g, 0,076 moles), 1-amino-2-propanol (IPA, 2,849 g, 0,076 moles) y DBU (0,0381 g,  $2,50 \times 10^{-4}$  moles). La mezcla de tiol/amina/catalizador se mezcla después con la mezcla de resina epoxi/prepolímero terminado en acrilato en el mezclador de alta velocidad para producir una mezcla transparente. La resina que reacciona se vierte en un molde abierto y se deja curar a temperatura ambiente durante 1-2 horas antes de trasladarla a un horno a 50°C para curar durante la noche.

30 Ejemplo 12: Se mezclan 25 g del poliéter terminado en acrilato producido en el Ejemplo 1A anterior y 25 g de un éter diglicidílico de bisfenol A de peso equivalente de epoxi 180 (D. E. R. 383, de The Dow Chemical Company) en un mezclador de laboratorio de alta velocidad hasta que su homogeneidad. Separadamente, se mezclan 2,3-bis((2-mercaptoetil)tio)-1-propanotiol (6,588 g, 0,076 moles), IPDA (1,615 g, 0,038 moles), IPA (1,424 g, 0,038 moles de NH) y DBU (0,0381 g,  $2,50 \times 10^{-4}$  moles). La mezcla de tiol/amina/catalizador se mezcla después con la mezcla de resina epoxi/prepolímero terminado en acrilato en el mezclador de alta velocidad para producir una mezcla transparente. La resina que reacciona se vierte en un molde abierto y se deja curar a temperatura ambiente durante 1-2 horas antes de trasladarla a un horno a 50°C para curar durante la noche.

40 La resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y la temperatura de transición vítrea se miden para cada uno de los Ejemplos 10-12 y la Muestra Comparativa B. Los resultados son como se indican en la Tabla 2.

**Tabla 2**

Designación	Relación molar del agente de curado (DMPT: IPDA: IPA)	Resistencia a la tracción, MPa	Alargamiento a la rotura, %	Tg, °C
SI*	100:0:0	6,2	48,9	54
10	50:50:0	16,9	78,0	87
11	50:0:50	16,6	124	66
12	50:25:25	16,8	92,4	76

La sustitución de una parte del agente de curado de tiol por el agente de curado de amina conduce a un aumento de la resistencia a la tracción y el alargamiento, así como de la temperatura de transición vítrea.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para formar un polímero, que comprende a) formar una mezcla de reacción que contiene 1) al menos un compuesto de polieno que tiene un promedio de al menos dos grupos que contienen dobles enlaces carbono-carbono alifáticos capaces de reaccionar con un grupo tiol, en donde al menos uno de tales dobles enlaces carbono-carbono alifáticos están separados entre sí dicho doble enlace carbono-carbono alifático por un grupo espaciador alifático que tiene un peso de al menos 1.000 unidades de masa atómica, 2) de 20 a 150 partes en peso, por 100 partes en peso del componente 1), de al menos una resina epoxi que tiene un promedio de al menos 1,5 grupos epóxido por molécula y un peso equivalente de epoxi de hasta 1.000 y 3) al menos un agente de curado de tiol que tiene al menos dos grupos tiol y al menos un agente de curado de amina que tiene al menos dos hidrógenos de amina, estando presentes los agentes de curado de tiol y amina en una relación molar de 1:99 a 99:1, y b) curar la mezcla de reacción para formar el polímero.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el grupo espaciador alifático incluye al menos una cadena de poli(óxido de alquileo) que tiene un peso de al menos 2.000 unidades de masa atómica.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la resina epoxi tiene un peso equivalente de epoxi de hasta 250.
4. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el agente de curado de tiol incluye al menos un compuesto de politiol que contiene de 2 a 4 grupos tiol, y el agente de curado de tiol tiene un peso equivalente de tiol de 50 a 250.
5. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el agente de curado de amina es una amina alifática en la que los hidrógenos de amina están cada uno unidos a (a) un átomo de nitrógeno unido directamente a un átomo de carbono alifático acíclico, (b) un átomo de nitrógeno unido directamente a un átomo de carbono que forma parte de un anillo cicloalifático (anillo que puede contener heteroátomos) o (c) un átomo de nitrógeno que forma parte él mismo de una estructura cíclica no aromática.
6. El proceso de cualquier reivindicación anterior, en donde el agente de curado de amina es uno o más de ciclohexanometamina, 1,8-diamino-p-mentano, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina, dietilentriamina, trietilendiamina, tetraetilenpentamina, una polietilen poliamina superior, N',N'-bis(2-aminoetil)etano-1,2-diamina, 2-metilpentano-1,5-diamina, alcanos sustituidos con gem-di-(ciclohexanilamino), diaminociclohexano, aminoetilpiperazina y bis((2-piperazina-1-il)etil)amina.
7. El proceso de cualquier reivindicación precedente, endonde la relación molar del agente de curado de tiol al agente de curado de amina es de 25:75 a 99: 1.
8. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la relación molar del agente de curado de tiol con respecto al agente de curado de amina es 40:60 a 99:1.
9. El proceso de cualquier reivindicación precedente en donde la mezcla de reacción contiene al menos un catalizador básico.
10. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el agente de curado proporciona 0,75 a 1,25 equivalentes combinados de hidrógenos de amina y tiol por equivalente de grupos epóxido y eno presentes en la mezcla de reacción.
11. El proceso de cualquier reivindicación precedente en donde los dobles enlaces carbono-carbono alifáticos terminales son grupos vinilo o acrilato.
12. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la mezcla de reacción incluye además al menos un compuesto iniciador de radicales libres descomponible térmicamente y la etapa b) incluye una reacción de radicales libres del polieno y un agente de curado de tiol, y una reacción catalizada por base entre resina epoxi y un agente de curado de tiol.
13. Un polímero obtenido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
14. El polímero de la reivindicación 13, que tiene un alargamiento a la rotura de al menos 50% y una resistencia a la tracción de al menos 10 MPa como se mide en la descripción.