

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 417**

51 Int. Cl.:

C08G 75/02 (2006.01)

C08L 81/02 (2006.01)

C09J 181/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2013 PCT/US2013/046471**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13192266**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2013 E 13733191 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 2864396**

54 Título: **Promotores de adhesión que contienen azufre copolimerizables y composiciones de los mismos**

30 Prioridad:

21.06.2012 US 201213529183

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

23.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KELEDJIAN, RAQUEL;
LIN, RENHE y
VIRNELSON, BRUCE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 795 417 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

Promotores de adhesión que contienen azufre copolimerizables y composiciones de los mismos

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere a polímeros en donde los promotores de adhesión se copolimerizan en una cadena principal de polímero que contiene azufre y a composiciones que comprenden los promotores de adhesión copolimerizables que exhiben una adhesión superficial mejorada. Se desvelan polímeros que contienen azufre que incorporan promotores de adhesión copolimerizables y composiciones de los mismos.

Antecedentes

Los sellantes útiles en aplicaciones aeroespaciales y de otro tipo deben cumplir exigentes requisitos mecánicos, químicos y ambientales exigentes. Los selladores se pueden aplicar a diversas superficies, incluyendo superficies metálicas, revestimientos de imprimación, revestimientos intermedios, revestimientos terminados y revestimientos envejecidos. Los promotores de adhesión se añaden normalmente a formulaciones sellantes para mejorar la adhesión de los diversos componentes entre sí y a las superficies a las que se aplica el sellador. Continuamente se desean formas de proporcionar una adhesión mejorada mientras se mantienen otras propiedades ventajosas de un sellador.

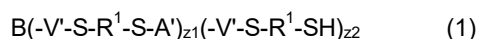
Los polímeros que contienen azufre, como politioéteres y polisulfuros, son útiles en aplicaciones aeroespaciales. Se describen ejemplos de politioéteres y polisulfuros, por ejemplo, en las publicaciones de Estados Unidos N.^{os} 2005/0010003, 2006/0270796, 2007/0287810, 2009/0326167 y 2010/036063.

WO 2011/005614 desvela una composición sellante curable por humedad de una parte que comprende un componente de politioéter terminado en silano y un catalizador.

Sumario

La copolimerización de promotores de adhesión directamente a una cadena principal de polímero que contiene azufre asegura que los promotores de adhesión se acoplen fuertemente a la red polimérica, que forma la estructura de un sellador curado. También se desvelan polímeros que contienen azufre que comprenden promotores de adhesión copolimerizables y composiciones que comprenden tales polímeros.

En un primer aspecto, se proporcionan compuestos que contienen azufre que tienen la estructura de Fórmula (1):



en la que

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

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

cada A' representa independientemente un resto formado por la reacción de un compuesto A con un grupo tiol, en donde el compuesto A es un compuesto que tiene un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol y un grupo terminal que favorece la adhesión; en donde el grupo que favorece la adhesión se selecciona entre un silano que tiene la estructura $-Si(R^5)_{y1}(OR^6)_{y2}$; en donde $y1$ se selecciona entre 0, 1 y 2; $y2$ se selecciona entre 1, 2 y 3; y la suma de $y1$ e $y2$ es 3;
 cada R^5 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-4} ; y
 cada R^6 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-4} ;
 un fosfonato, una amina, un ácido carboxílico, y un ácido fosfónico,
 B representa un núcleo de un, compuesto polifuncional terminado en alquenoilo $B(-V)_z$, z-valente, en donde:

z es la suma de $z1$ y $z2$, y z es un número entero de 3 a 6;
 $z1$ es un número entero de 1 a 4;
 $z2$ es un número entero de 2 a 5; y

cada -V es un resto que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol; y

cada -V'- representa un resto formado por la reacción de -V con un grupo tiol.

- 5 En un segundo aspecto, se proporcionan composiciones que comprenden: (a) al menos un compuesto que contiene azufre como se definió anteriormente; (b) al menos un polímero que contiene azufre terminado en tiol; y (c) al menos un agente de curado.

Las realizaciones preferentes se definen en las reivindicaciones dependientes 6 a 12.

10

En un tercer aspecto, se proporcionan sellantes que comprenden la composición como se definió anteriormente.

En un cuarto aspecto, se proporcionan aberturas selladas con dicho sellante.

- 15 En un quinto aspecto, se proporcionan métodos de sellado de una abertura que comprenden: (a) aplicar un sellante como se definió anteriormente a al menos una superficie que define una abertura; (b) ensamblar las superficies que definen la abertura; y (c) curar el sellante para proporcionar la abertura curada.

Descripción detallada

20

Definiciones

- 25 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 lo contrario. Además, excepto en los ejemplos, o 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 lo contrario, 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. 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.

- 35 A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación son 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 ciertos errores que son el resultado de la variación convencional encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

- 40 También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo mencionado de aproximadamente 1 y el valor máximo mencionado de aproximadamente 10, esto es, que tiene un valor mínimo igual a o mayor de aproximadamente 1 y un valor máximo igual a o menor que 10. También, en la presente solicitud, el uso de "o" significa "y/o", a menos que se indique específicamente de otra manera, aunque "y/o" puede usarse de manera explícita en ciertos casos.

- Un guión ("-") que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de enlace para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, - CONH₂ está unido a otro resto químico mediante el átomo de carbono.

- 50 "Alcanodiilo" se refiere a un dirradical de un hidrocarburo acíclico saturado, ramificado o de cadena lineal, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C₁₋₁₈), de 1-14 átomos de carbono (C₁₋₁₄), de 1-6 átomos de carbono (C₁₋₆), de 1 a 4 átomos de carbono (C₁₋₄), o de 1 a 3 átomos de hidrocarburo (C₁₋₃). Se observará que un alcanodiilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el alcanodiilo es alcanodiilo C₂₋₁₄, alcanodiilo C₂₋₁₀, alcanodiilo C₂₋₈, alcanodiilo C₂₋₆, alcanodiilo C₂₋₄, y en determinadas realizaciones, alcanodiilo C₂₋₃. Los ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metanodiilo (-CH₂-), etano-1,2-diilo (-CH₂CH₂-), propano-1,3-diilo e iso-propano-1,2-diilo (p. ej., -CH₂CH₂CH₂- y -CH(CH₃)CH₂-), butano-1,4-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), pentano-1,5-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), hexano-1,6-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), heptano-1,7-diilo, octano-1,8-diilo, nonano-1,9-diilo, decano-1,10-diilo, y dodecano-1,12-diilo.

- 60 "Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en la presente memoria. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos cicloalquilo o cicloalcanodiilo es C₃₋₆, C₅₋₆, y en determinadas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiilo es C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃, y en ciertas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo, o etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcanocicloalcano C₄₋₁₈, alcanocicloalcano C₄₋₁₆, alcanocicloalcano C₄₋₁₂, alcanocicloalcano C₄₋₈, alcanocicloalcano C₆₋₁₂, alcanocicloalcano C₆₋₁₀, y en

determinadas realizaciones, alcanocicloalcano C₆₋₉. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

- 5 "Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. En determinadas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiilo es alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₆, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₂, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₂, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, y en determinadas realizaciones, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₉. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.
- 10 El grupo "alquenilo" se refiere a un grupo (R)₂C=C(R)₂ o -RC=C(R)₂ en donde el grupo alquenilo es un grupo terminal y está unido a una molécula más grande. En dichas realizaciones, cada R se puede seleccionar entre, por ejemplo, hidrógeno y alquilo C₁₋₃. En determinadas realizaciones, cada R es hidrógeno y un grupo alquenilo tiene la estructura -CH=CH₂.
- 15 "Alcoxi" se refiere a un grupo -OR en donde R es alquilo como se define en el presente documento. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. En determinadas realizaciones, el grupo alcoxi es alcoxi C₁₋₈, alcoxi C₁₋₆, alcoxi C₁₋₄, y en determinadas realizaciones, alcoxi C₁₋₃.
- 20 "Alquilo" se refiere a un monorradical de un grupo hidrocarburo acíclico saturado, ramificado o de cadena lineal, que tiene, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono o de 1 a 3 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄, y en ciertas realizaciones, alquilo C₂₋₃. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, *tert*-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo y similares. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄, y en ciertas realizaciones, alquilo C₂₋₃. Puede observarse que un grupo
- 25 alquilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono.
- "Cicloalcanodiilo" se refiere a un grupo dirradical hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalcanodiilo es cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₈, cicloalcanodiilo C₃₋₆, y en determinadas realizaciones, cicloalcanodiilo C₅₋₆. Los ejemplos de grupos cicloalcanodiilos incluyen ciclohexano-1,4-diilo, ciclohexano-1,3-diilo y ciclohexano-1,2-diilo.
- 30 "Cicloalquilo" se refiere a un grupo monorradical hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalquilo es cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₆, y en determinadas realizaciones, cicloalquilo C₅₋₆.
- 35 "Heteroalcanodiilo" se refiere a un grupo alcanodiilo en donde uno o más de los átomos de carbono se sustituyen con un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones de heteroalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.
- 40 "Heterocicloalcanodiilo" se refiere a un grupo cicloalcanodiilo en donde uno o más de los átomos de carbono se sustituyen con un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones de heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.
- 45 Un "aceptor de Michael" se refiere a un alqueno activado, como un grupo alquenilo próximo a un grupo atractor de electrones como una cetona, nitro, halo, nitrilo, carbonilo o nitro. Los aceptores de Michael se conocen bien en la técnica. Un "grupo aceptor de Michael" se refiere a un grupo alquenilo activado y un grupo atractor de electrones. En determinadas realizaciones, el grupo de aceptor de Michael está seleccionado entre una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldimina, una oxazolidina y un acrilato. Otros ejemplos de aceptores de Michael se divulgan en Mather y col., Prog. Polym. Sci., 2006, 31, 487-531 e incluyen ésteres de acrilato, acrilonitrilo, acrilamidas, maleimidas, metacrilatos de alquilo, cianoacrilatos. Otros aceptores de Michael
- 50 incluyen vinil cetonas, aldehídos α,β-insaturados, fosfonatos de vinilo, acrilonitrilo, vinilpiridinas, determinados compuestos azo, β-ceto acetilenos y ésteres de acetileno. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor Michael se deriva de una vinil cetona y tiene la estructura de la fórmula S(O)₂+C(R)₂=CH₂, donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno, flúor, y alquilo C₁₋₃. En determinadas realizaciones, cada R es hidrógeno. En
- 55 determinadas realizaciones, el aceptor de Michael o grupo aceptor de Michael no engloba acrilatos. Un "compuesto aceptor de Michael" se refiere a un compuesto que comprende al menos un aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, un compuesto de aceptor de Michael es divinilsulfona, y un grupo aceptor de Michael es vinilsulfonilo, por ejemplo, -S(O)₂-CH₂=CH₂.
- 60 Como se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros. A menos que se indique otra cosa, los pesos moleculares son pesos moleculares promedios en número para materiales poliméricos indicados como "Mn" como se determina, por ejemplo, por cromatografía de filtración en gel usando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.
- 65 "Sustituido" se refiere a un grupo en donde uno o más átomos de hidrógeno se sustituyen independientemente con el mismo o diferente sustituyente o sustituyentes. En determinadas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre

halógeno, $-S(O)_2OH$, $-S(O)_2$, $-SH$, $-SR$ en el que R es alquilo C_{1-6} , $-COOH$, $-NO_2$, $-NR_2$ en el que cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C_{1-3} , $-CN$, $=O$, alquilo C_{16} , $-CF_3$, $-OH$, fenilo, heteroalquilo C_{2-6} , heteroarilo C_{5-6} , alcoxi C_{1-6} y $-COR$ en el que R es alquilo C_{1-6} . En determinadas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre $-OH$, $-NH_2$, y alquilo C_{1-3} .

Ahora se hace referencia a ciertas realizaciones de compuestos que contienen azufre, promotores de la adhesión, 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.

Promotores de adhesión que contienen azufre

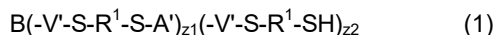
La copolimerización de promotores de adhesión directamente a una cadena principal de polímero que contiene azufre pueden mejorar la adhesión de una composición como una composición sellante. Se observará que el concepto general puede aplicarse a cualquier promotor de adhesión y a cualquier polímero.

En determinadas realizaciones, los promotores de adhesión proporcionados por la presente divulgación se copolimerizan en la cadena principal de un polímero que contiene azufre como un polímero que contiene azufre terminado en tiol, incluyendo, por ejemplo, politioéteres terminados en tiol y polisulfuros terminados en tiol.

En determinadas realizaciones, un promotor de adhesión se copolimeriza en un polímero de politioéter terminado en tiol. Se divulgan ejemplos de politioéteres con funcionalidad tiol, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos N.º 6.172.179. En determinadas realizaciones, un politioéter con función tiol comprende Permapol® P3.1E, disponible en PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

En determinadas realizaciones, un promotor de adhesión se copolimeriza en un polímero de polisulfuro. En determinadas realizaciones, un polímero de polisulfuro puede ser cualquiera de los polímeros descritos, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N.º 4.623.711.

En determinadas realizaciones, un promotor de adhesión útil para copolimerización a una cadena principal polimérica comprende un compuesto que contiene azufre que tiene la estructura de Fórmula (1):



en la que

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

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

cada X se selecciona independientemente entre $-O-$, $-S-$ y $-NR-$ en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10;

cada A' representa independientemente un resto formado por la reacción de un compuesto A con un grupo tiol, en donde el compuesto A es un compuesto que tiene un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol y un grupo terminal que favorece la adhesión;

B representa un núcleo de un compuesto polifuncional terminado en alqueno B(-V)_z, en donde:

z es la suma de z_1 y z_2 , y z es un número entero de 3 a 6;

z_1 es un número entero de 1 a 4;

z_2 es un número entero de 2 a 5; y

cada -V es un resto que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol; y

cada -V' representa un resto formado por la reacción de -V con un grupo tiol.

Los compuestos de Fórmula (1) comprenden al menos un resto promotor de adhesión terminal y al menos dos grupos tiol terminales. El al menos un resto promotor de adhesión proporciona adhesión a una superficie y/u otro constituyente de una formulación de la que forma parte, y los grupos tiol terminales reaccionan con un agente de curado para formar una red polimérica. Por tanto, en compuestos de Fórmula (1), z_2 es al menos 2, y en ciertas realizaciones, z_2 es 2, 3, 4, y en ciertas realizaciones z_2 es 5. En ciertas realizaciones de compuestos de Fórmula (1), z_1 es 1, 2, 3, y en ciertas realizaciones, z_1 es 4. En determinadas realizaciones, un compuesto de Fórmula (1)

es trivalente, de modo que z es 3, en determinadas realizaciones, un compuesto de Fórmula (1) es tetravalente de modo que z es 4, y en ciertas realizaciones, z es 5, y en ciertas realizaciones, z es 6.

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

En determinadas realizaciones, R^1 es $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$, y en determinadas realizaciones, X es $-O-$, y en determinadas realizaciones, X es $-S-$.

En determinadas realizaciones en donde R^1 es $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$, p es 2, r es 2, q es 1 y X es $-S-$; en determinadas realizaciones, p es 2, q es 2, r es 2, y X es $-O-$; y en determinadas realizaciones, p es 2, r es 2, q es 1 y X es $-O-$.

En ciertas realizaciones cuando R^1 es $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$, cada R^3 es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, al menos un R^3 es metilo.

En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), cada R^1 es el mismo, y en ciertas realizaciones, al menos un R^1 es diferente.

En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), el grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol en el compuesto A se selecciona entre un grupo alqueniilo, un grupo isocianato, un grupo epoxi, y un grupo aceptor Michael. En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), el grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol en el compuesto A es un grupo alqueniilo, un grupo isocianato, un grupo epoxi, y en ciertas realizaciones, un grupo aceptor de Michael.

En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), un grupo terminal que favorece la adhesión se selecciona entre un silano como se define en la reivindicación 1, un fosfonato, una amina, un ácido carboxílico y un ácido fosfónico. $-V$ es un resto que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, $-V$ es $-R^{10}-CH=CH_2$, en donde R^{10} se selecciona entre alcanodiilo C_{1-6} , alcanodiilo C_{1-6} sustituido, heteroalcanodiilo C_{1-6} y heteroalcanodiilo C_{1-6} sustituido. Sin embargo, la estructura de $-V$ no está limitada.

En determinadas realizaciones, cada $-V$ puede ser el mismo, y en ciertas realizaciones, al menos un $-V$ puede ser diferente.

Cada A' representa independientemente un resto formado por la reacción de un compuesto A con un grupo tiol, en donde el compuesto A es un compuesto que tiene un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol y un grupo terminal que favorece la adhesión. Como se indicó anteriormente, los grupos que son reactivos con grupos tiol incluyen grupos alqueniilo, grupos isocianato, grupos epoxi, y grupos aceptores de Michael. Los grupos que favorecen la adhesión se conocen bien en la técnica. Los ejemplos de grupos que favorecen la adhesión incluyen grupos silano, grupos fosfonato, grupos amina, incluyendo aminas primarias y secundarias, grupos ácido carboxílico y grupos ácido fosfónico.

En los compuestos de Fórmula (1), cada A' puede ser el mismo o, en determinadas realizaciones, al menos un A' puede ser diferente. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, cada A' puede comprender el mismo grupo promotor de adhesión, y en ciertas realizaciones, al menos uno de los grupos promotores de adhesión puede ser diferente.

En determinadas realizaciones, el grupo promotor de adhesión es un grupo silano, que puede tener la estructura $-Si(R^5)_{y1}(OR^6)_{y2}$ en donde $y1$ se selecciona entre 0, 1 y 2; $y2$ se selecciona entre 1, 2 y 3; y la suma de $y1$ e $y2$ es 3; cada R^5 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-4} ; y cada R^6 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-4} .

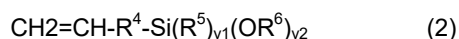
En determinadas realizaciones, el grupo promotor de adhesión es un grupo fosfonato, que puede tener la estructura $-P(=O)(OR^6)_2$ en donde cada R^6 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-4} . En determinadas realizaciones, un grupo promotor de adhesión puede ser un grupo ácido fosfónico, que tiene la estructura $-P(=O)(OR^6)_2$ en donde cada R^6 es hidrógeno.

En determinadas realizaciones, el grupo promotor de adhesión puede ser una amina primaria y, en ciertas realizaciones, una amina secundaria.

En determinadas realizaciones, el grupo promotor de adhesión es un grupo ácido carboxílico.

En ciertas realizaciones de A en donde un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol es un grupo alqueniilo, A se selecciona de

(a) un compuesto de Fórmula (2):



en la que

y1 se selecciona entre 0, 1 y 2; y2 se selecciona entre 1, 2 y 3;
en donde la suma de y1 e y2 es 3;

R⁴ se selecciona entre un enlace covalente y alcanodiilo C₁₋₆;
cada R⁵ se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₄; y
cada R⁶ se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₄;

(b) un compuesto de Fórmula (3):



en la que

R⁷ se selecciona entre un enlace covalente y alcanodiilo C₁₋₆; y
cada R⁸ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₄;

(c) un compuesto de Fórmula (4):



en la que R⁹ se selecciona entre alcanodiilo C₁₋₁₀, alcanodiilo C₁₋₁₀ sustituido, heteroalcanodiilo C₁₋₁₀, y heteroalcanodiilo C₁₋₁₀ sustituido; y

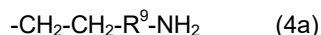
(d) un compuesto de Fórmula (5):



en la que R¹⁰ es alcanodiilo C₁₋₆.

En determinadas realizaciones, un grupo que es reactivo con un grupo tiol es un grupo aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael comprende un resto en donde un grupo atractor de electrones como una cetona o una sulfona está próximo a un grupo alqueno terminal. Los ejemplos de grupos aceptores de Michael incluyen vinil cetonas, vinil sulfonas, quinonas, enaminas, aldiminas, cetiminas, y acrilatos. Otros ejemplos de grupos atractores de electrones incluyen un grupo amino secundario impedido, un grupo amino terciario, un grupo aziridinilo, un grupo urea, un grupo carbamato, un grupo carbodiimida, y un grupo halógeno. En consecuencia, en dichas realizaciones, el compuesto A comprende un grupo aceptor de Michael y un grupo que favorece la adhesión.

En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), cada -A' es el mismo y se selecciona entre Fórmula (2a), Fórmula (3a), Fórmula (4a), y Fórmula (5a):



en las que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son como se definen para las Fórmulas (2)-(5).

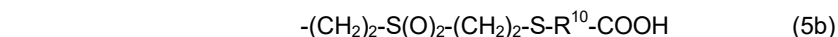
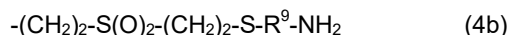
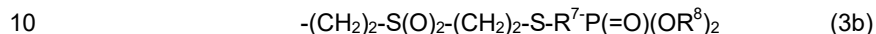
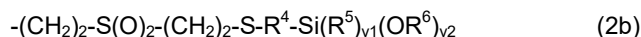
En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), cada -A' es el mismo y es un resto de Fórmula (2a), un resto de Fórmula (3a), un resto de Fórmula (4a), y en ciertas realizaciones, un resto de Fórmula (5a).

En ciertas realizaciones en donde el compuesto A comprende un grupo aceptor de Michael, el compuesto A comprende los productos de reacción de (a) un compuesto de la fórmula HS-R¹⁰-S-D, en donde R¹⁰ se selecciona entre alcanodiilo C₁₋₁₀, alcanodiilo C₁₋₁₀ sustituido, heteroalcanodiilo C₁₋₁₀, y heteroalcanodiilo C₁₋₁₀ sustituido; y D comprende un grupo terminal que favorece la adhesión; y (b) un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael terminal y un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael terminal es una vinilsulfona y un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol se selecciona entre un grupo alqueno y un grupo epoxi. En determinadas realizaciones, el compuesto A es divinilsulfona.

En determinadas realizaciones, un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael terminal y un grupo terminal que favorece la adhesión tiene la fórmula CH₂=S(O)₂-CH₂-S-R¹⁰-S-D. Dichos compuestos pueden hacerse reaccionar con un politiol, como un tritíol, un tetrítol, un pentítol, un hexítol, o una combinación de cualquiera de

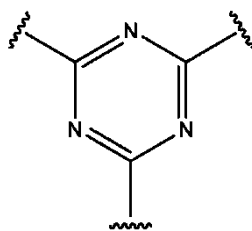
los anteriores. Los politioles pueden tener la estructura $B(-V)_z$ en donde cada -V es un resto que tiene un grupo tiol terminal y z es un número entero de 3 a 6. Los ejemplos de politioles adecuados se describen en la publicación de Estados Unidos N.º 2011/0319559.

- 5 En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), cada -A' es el mismo y se selecciona entre Fórmula (2b), Fórmula (3b), Fórmula (4b), y Fórmula (5b):



en las que R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son como se definen para las Fórmulas (2)-(5). En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), cada -A' es el mismo y es un resto de Fórmula (2b), un resto de Fórmula (3b), un resto de Fórmula (4b), y en ciertas realizaciones, un resto de Fórmula (5b).

- 20 B representa un núcleo de un, compuesto polifuncional $B(-V)_z$, donde z es un número entero de 3 a 6. En determinadas realizaciones, z es 3, z es 4, z es 5, y en ciertas realizaciones z es 6. En determinadas realizaciones, un compuesto polifuncional es trifuncional. En determinadas realizaciones, un compuesto polifuncional es cianurato de trialilo (TAC) en donde B tiene la estructura:



25

y cada -V tiene la estructura $-O-CH_2-CH=CH_2$.

- 30 En determinadas realizaciones, el compuesto polifuncional $B(-V)_z$ tiene un peso molecular inferior a 800 Daltons, inferior a 600 Daltons, inferior a 400 Daltons y en ciertas realizaciones, inferior a 200 Dalton. Los compuestos polifuncionales $B(-V)_z$ en donde z es al menos 3 pueden ser cualquiera de los agentes polifuncionales útiles en química polimérica. Los agentes polifuncionales que tienen una funcionalidad mixta, es decir, agentes que incluyen restos (normalmente restos separados), que reaccionan con grupos tiol y vinilo, también pueden usarse. Otros agentes polifuncionalizantes útiles incluyen trimetilolpropano trivinil éter, y los politioles descritos en la Patente de Estados Unidos N.º 4.366.307, Patente de Estados Unidos N.º 4.609.762 y Patente de Estados Unidos N.º 5.225.472. También pueden usarse combinaciones de agentes polifuncionales que tienen los mismos grupos terminales como grupos tiol o grupos alilo.

- 40 Cada -V es un resto que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol como, por ejemplo, un grupo alquenilo, un grupo epoxi o un grupo aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, cada -V es igual, y en ciertas realizaciones, al menos un -V es diferente. En determinadas realizaciones, -V se selecciona entre alquen C_{3-8} -1-ilo y heteroalquen C_{3-8} -1-ilo, en donde el uno o más grupos hetero se selecciona entre -O- y -S-.

- 45 Cada -V' representa un resto formado por la reacción de un resto -V con un grupo tiol. En determinadas realizaciones, -V comprende un grupo alquenilo terminal seleccionado entre alquen C_{3-8} -1-ilo y heteroalquen C_{3-8} -1-ilo, y V' se selecciona entre alcanodiilo C_{3-8} y heteroalcanodiilo C_{3-8} .

Composiciones

- 50 Los promotores de adhesión que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación pueden usarse en composiciones, como composiciones formuladas como sellantes útiles en la industria aeroespacial.

- 55 En determinadas realizaciones, composiciones como sellantes proporcionados por la presente divulgación comprenden (a) al menos un compuesto que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación; (b) al menos un polímero que contiene azufre terminado en tiol; y (c) al menos un agente de curado.

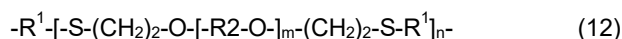
En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre terminado en tiol se selecciona entre un politioéter

terminado en tiol, un polisulfuro terminado en tiol y una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre terminado en tiol comprende un politioéter terminado en tiol. Un politioéter terminado en tiol puede comprender una mezcla de diferentes politioéteres y los politioéteres pueden tener la misma o diferente funcionalidad de los grupos tiol. En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol tiene una funcionalidad promedio de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3, y en determinadas realizaciones, de 2,05 a 2,8. Por ejemplo, un politioéter terminado en tiol puede seleccionarse entre un polímero que contiene azufre difuncional, un polímero trifuncional que contiene azufre y una combinación de los mismos.

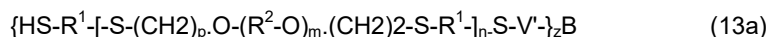
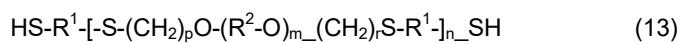
Se divulgan ejemplos de politioéteres con funcionalidad tiol, por ejemplo en la Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179. En determinadas realizaciones, un politioéter con funcionalidad tiol comprende Permapol® P3.1E disponible en PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende (a) una cadena principal que comprende una estructura que tiene la Fórmula (12):



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

En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol se selecciona entre un politioéter terminado en tiol de Fórmula (13), un politioéter terminado en tiol de Fórmula (13a) y una combinación de los mismos:



en las que:

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

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

r es un número entero de 2 a 10;

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

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

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

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un compuesto polifuncional $B(-V)_z$ en donde:

z es un número entero de 3 a 6; y

cada -V es un resto que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol; y

cada -V'- representa un resto formado por la reacción de cada -V con un grupo tiol.

En determinadas realizaciones, R^1 en Fórmula (13) y en Fórmula (13a) es $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en donde p es 2, X es -O-, q es 2, r es 2, R^2 es etanodiol, m es 2 y n es 9.

En ciertas realizaciones de Fórmula (13) y Fórmula (13a), R^1 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} y $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$.

En ciertas realizaciones de Fórmula (13) y Fórmula (13a), R^1 es $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$, y en determinadas realizaciones, X es -O-, y en determinadas realizaciones, X es -S-.

En ciertas realizaciones de Fórmula (13) y Fórmula (13a), en donde R^1 es $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q(\text{CHR}^3)_r$, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; en determinadas realizaciones, p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-; y en determinadas realizaciones, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-.

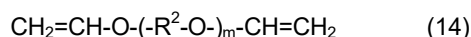
En ciertas realizaciones de Fórmula (13) y Fórmula (13a), en donde R^1 es $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q(\text{CHR}^3)_r$, cada R^3 es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, al menos un R^3 es metilo.

En ciertas realizaciones de compuestos de Fórmula (13) y Fórmula (13a), cada R^1 es el mismo, y en ciertas realizaciones, al menos un R^1 es diferente.

Se pueden usar diversos métodos para preparar dichos politioéteres. Ejemplos de politioéteres con funcionalidad tiol adecuados y los métodos para su producción, que son adecuados para su uso en composiciones desveladas en el presente documento, se describen en la Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179 en la col. 2, línea 29 a la col. 4, línea 22; col. 6, línea 39 a la col. 10, línea 50; y col. 11, líneas 65 a col. 12, línea 22. Dichos politioéteres con funcionalidad tiol pueden ser difuncionales, esto es, polímeros lineales que tienen dos grupos terminales tiol, o polifuncionales, esto es, los polímeros ramificados tienen tres o más grupos terminales tiol. Los politioéteres con funcionalidad tiol adecuados están disponibles en el mercado, por ejemplo, como Permapol® P3.1E de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

Los politioéteres con funcionalidad tiol adecuados pueden producirse haciendo reaccionar un divinil éter o mezclas de divinil éteres con un exceso de ditiol o una mezcla de ditiolos. Por ejemplo, los ditiolos adecuados para uso en la preparación de tales politioéteres con funcionalidad tiol incluyen aquellos que tienen la Fórmula (6), otros ditiolos desvelados en el presente documento o combinaciones de cualquiera de los ditiolos desvelados en el presente documento.

Los éteres divinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, divinil éteres con la Fórmula (14):



en la que R^2 en Fórmula (14) se selecciona entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-6} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} y $[-(\text{CH}_2)_p\text{-O}]_q[-(\text{CH}_2)_r]$, en donde p es un número entero comprendido entre 2 y 6, q es un número entero de 1 a 5 y r es un número entero de 2 a 10. En ciertas realizaciones de un divinil éter de Fórmula (14), R^2 es un grupo alcanodiilo C_{2-6} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , y en ciertas realizaciones, $[-(\text{CH}_2)_p\text{-O}]_q[-(\text{CH}_2)_r]$.

Los éteres divinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, tal como de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, es decir, compuestos en donde m en la Fórmula (14) es un número entero que varía de 1 a 4. En determinadas realizaciones, m en Fórmula (14) es un número entero que varía de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de éter divinílico disponibles en el mercado que se caracterizan por un valor medio no integral para el número de unidades de oxialcanodiilo por molécula. Por tanto, m en Fórmula (14) también puede tomar valores de números racionales que varían de 0 a 10,0, tal como de 1,0 a 10,0, de 1,0 a 4,0 o de 2,0 a 4,0.

Ejemplos de éteres divinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, éter divinílico, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R^2 en Fórmula (14) es etanodiilo y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R^2 en Fórmula (14) es butanodiilo y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R^2 en Fórmula (14) es hexanodiilo y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R^2 en Fórmula (4) es etanodiilo y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R^2 en Fórmula (14) es etanodiilo y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R^2 en Fórmula (14) es etanodiilo y m es 4), ciclohexanodimetanol metanol divinil éter, éter politetrahidrofuril divinílico; monómeros de éter trivinílico, tales como éter trimetilolpropan trivinílico; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como éter de pentaeritritol tetraivinílico; y combinaciones de dos o más de dichos monómeros de éter polivinílicos. Un éter polivinílico puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

En determinadas realizaciones, divinil éteres en donde R^2 en Fórmula (14) es alcanodiilo C_{3-6} ramificado puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto polihidroxilado con acetileno. Ejemplos de divinil éteres de este tipo incluyen compuestos en donde R^2 en Fórmula (14) es un grupo metanediilo sustituido con alquilo como $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (por ejemplo, mezclas Pluriol® como divinil éter de Pluriol®E-200 (BASF Corp., Parsippany, NJ), para lo que R^2 en Fórmula (14) es etanodiilo y m es 3,8) o un etanodiilo sustituido con alquilo (por ejemplo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ como mezclas poliméricas de DPE incluyendo DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products, Wayne, NJ)).

Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en donde R^2 en Fórmula (14) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, tales como los que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

Pueden usarse dos o más tipos de monómeros de polivinil éter de Fórmula (14). Por tanto, en determinadas realizaciones, dos ditiolos de fórmula (6) y un monómero de polivinil éter de Fórmula (14), un ditiol de Fórmula (6) y

dos monómeros de polivinil éter de Fórmula (14), dos ditioles de Fórmula (6) y dos monómeros de divinil éter de Fórmula (14), y más de dos compuestos de una o ambas fórmulas, pueden usarse para producir varios politioéteres con funcionalidad tiol.

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

- 10 En determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, se seleccionan cantidades relativas de ditioles y divinil éteres para producir grupos tiol terminales. Por tanto, un ditiol de Fórmula (6) o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes de Fórmula (6), se hacen reaccionar con un éter divinílico de Fórmula (14) o una mezcla de al menos dos éteres divinílicos diferentes de Fórmula (14) en cantidades relativas tales que la relación molar de grupos tiol a grupos vinilo es superior a 1:1, tal como 1,1 a 2,0: 1,0.

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

- Los politioéteres con funcionalidad tiol proporcionados por la presente divulgación pueden prepararse combinando al menos un compuesto de Fórmula (6) y al menos un compuesto de Fórmula (14) seguido de la adición de un catalizador apropiado, y realizando la reacción a una temperatura de 30 °C a 120 °C, como 70 °C a 90 °C, durante
30 un tiempo de 2 a 24 horas, como de 2 a 6 horas.

- Como se desvela en el presente documento, los politioéteres con terminación de tiol pueden comprender un politioéter polifuncional, es decir, pueden tener una funcionalidad media de más de 2,0. Los politioéteres con terminación de tiol polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, los que tienen la estructura de Fórmula (15):

- 35
$$B(-A-SH)_z \quad (15)$$

- en la que: (i) A comprende una estructura de Fórmula (15), (ii) B denota un resto z-valente de un agente polifuncionalizante; y (iii) z tiene un valor medio de más de 2,0 y, en determinadas realizaciones, un valor entre 2 y 3,
40 un valor entre 2 y 4, un valor entre 3 y 6, y en determinadas realizaciones, es un número entero de 3 a 6.

- Los agentes polifuncionalizantes adecuados para su uso en la preparación de dichos polímeros polifuncionales con funcionalidad tiol incluyen agentes trifuncionalizantes, esto es, compuestos en donde z es 3. Los agentes trifuncionalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanotritiol, tritioles que
45 contienen isocianurato y combinaciones de los mismos, como se desvela en la publicación de Estados Unidos N.º 2010/0010133 en los párrafos [0102]-[0105]. Otros agentes polifuncionalizantes útiles incluyen trimetilol-propano trivinil éter, y los politioles descritos en las patentes de Estados Unidos N.ºs 4.366.307; 4.609.762; y 5.225.472. También pueden usarse mezclas de agentes polifuncionales.

- 50 Como resultado, los politioéteres con funcionalidad tiol adecuados para su uso en las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación pueden tener un amplio intervalo de funcionalidad media. Por ejemplo, los agentes trifuncionalizadores pueden proporcionar funcionalidades medias de 2,05 a 3,0, tal como de 2,1 a 2,6. Se pueden conseguir intervalos más amplios de funcionalidad media usando agentes polifuncionalizadores tetrafuncionales o de funcionalidad más alta. La funcionalidad también puede verse afectada por factores tales como la estequiometría,
55 como entenderán los expertos en la técnica.

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

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

(a) un ditiol de Fórmula (6):



en la que:

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

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

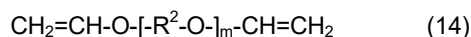
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, -NH-, y -NR- en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10; y

(b) un divinil éter de Fórmula (14):



en la que:

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

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6.

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

Los politioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación representan politioéteres terminados en tiol que tienen una distribución de pesos moleculares. En determinadas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol útiles en composiciones pueden exhibir un peso molecular promedio en número que varía de 500 Daltons a 20.000 Daltons, en determinadas realizaciones, entre 2.000 Daltons y 5.000 Daltons, y en determinadas realizaciones, entre 3.000 Daltons y 4.000 Daltons. En determinadas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol útiles en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación exhiben una polidispersidad (M_w/M_n ; peso molecular medio ponderado/peso molecular promedio en número) comprendida entre 1 y 20, y en determinadas realizaciones, de 1 a 5. La distribución de peso molecular de poliéteres terminados en tiol se puede caracterizar por cromatografía de permeación en gel.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre terminado en tiol comprende un polisulfuro terminado en tiol.

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

En determinadas realizaciones, además de o en lugar de, un polisulfuro como se describió anteriormente, que comprende polisulfuro terminado en tiol comprende una mezcla polimérica que comprende: (a) de 90 por ciento en moles a 25 por ciento en moles de polímero disulfuro terminado en mercaptano de fórmula $\text{HS(RSS)}_m\text{R'SH}$; y (b) de 10 por ciento en moles a 75 por ciento en moles de polímero de polisulfuro terminado en dietil formal mercaptano de fórmula $\text{HS(RSS)}_n\text{RSH}$, en donde R es $-\text{C}_2\text{H}_4\text{-O-CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_4-$; R' es un miembro divalente seleccionado entre alquilo de 2 a 12 átomos de carbono, alquil tioéter de 4 a 20 átomos de carbono, alquil éter de 4 a 20 átomos de carbono y un átomo de oxígeno, alquil éter de 4 a 20 átomos de carbono, y de 2 a 4 átomos de oxígeno, cada uno de los cuales está separado del otro por al menos 2 átomos de carbono, alicíclico de 6 a 12 átomos de carbono, y alquilo inferior aromático; y el valor de m y n es tal que el polímero de polisulfuro terminado en dietil formal mercaptano y el polímero de disulfuro terminado en mercaptano tienen un peso molecular promedio de 1.000 a 4.000, como de 1.000

a 2.500. Dichas mezclas poliméricas se describen en la Patente de Estados Unidos N.º 4.623.711 en la col. 4, línea 18 a col. 8, línea 35. En algunos casos, R' en la fórmula anterior es -CH₂-CH₂-; -C₂H₄-O-C₂H₄-; -C₂H₄-S-C₂H₄-; -C₂H₄-O-C₂H₄-O-C₂H₄-; o -CH₂-C₆H₄-CH₂-.

- 5 En determinadas realizaciones, un polisulfuro comprende un polisulfuro terminado en tiol como los disponibles comercialmente en Akzo Nobel con el nombre Thioplast® y de Toray con el nombre Thiokol®-LP.

Puede seleccionarse un agente de curado que sea reactivo con los grupos terminales del polímero que contiene azufre y el compuesto que contiene azufre. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre y un
10 compuesto que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación comprenden los mismos grupos reactivos con el agente de curado. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, tanto un polímero que contiene azufre como un compuesto que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación comprenden grupos tiol reactivos, y el agente de curado comprende grupos alqueno reactivos, grupos epoxi, grupos isocianato, o grupos aceptores de Michael.

15 En determinadas realizaciones, un compuesto que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación puede estar presente en una cantidad de 0,1 % en peso a 15 % en peso de una composición, como de 0,1 a menos del 5 % en peso, 0,1 a menos del 2 % en peso, y en ciertas realizaciones, 0,1 a menos de 1 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

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

30 En determinadas realizaciones, la composición proporcionada por medio de la presente divulgación comprende un silano etilénicamente insaturado, como, por ejemplo, un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que puede mejorar la adhesión de un sellante curado a un sustrato metálico. Como se usa en el presente documento, la expresión silano etilénicamente insaturado que contiene azufre hace referencia a un compuesto molecular que comprende, dentro de la molécula, (i) al menos un átomo de azufre (S), (ii) al menos un, en algunos casos al menos
35 dos, enlaces carbono-carbono etilénicamente insaturados, tales como enlaces dobles carbono-carbono (C=C); y (iii) al menos un grupo silano, -Si(-R)_m(-OR)_{3-m}, donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo y otros, y m se selecciona entre 0, 1 y 2. Ejemplos de silanos etilénicamente insaturados se describen en la publicación de Estados Unidos n.º 2012/0040104.

40 En determinadas realizaciones, un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que es adecuado para uso en una composición proporcionada por la presente divulgación, comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden (i) un mercaptosilano y (ii) un polieno. Como se usa en el presente documento, el término mercaptosilano se refiere a un compuesto molecular que comprende, dentro de la molécula, (i) al menos un grupo mercapto (-SH), y (ii) al menos un grupo silano. Los mercaptosilanos adecuados incluyen, por ejemplo, los que
45 tienen una estructura HS-R'-Si(-R)_m(-OR)_{3-m}, en donde R y m se definen como para un grupo silano, y R' es un grupo orgánico divalente.

Ejemplos de mercaptosilanos, que son adecuados para uso en la preparación de silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre incluyen γ-mercaptopropiltrimetoxisilano, γ-mercaptopropiltriethoxisilano, γ-mercaptopropilmetildimetoxisilano, γ-mercaptopropilmetildietoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano
50 mercaptometiltriethoxisilano, y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

En determinadas realizaciones, un polieno usado para preparar silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre comprende un trieno, que se refiere a un compuesto que contiene tres dobles enlaces carbono-carbono,
55 como, por ejemplo, cianurato de trialilo e isocianurato de trialilo.

En determinadas realizaciones, un polieno comprende un trieno, como uno o más de los compuestos de trialilo anteriores, y un mercaptosilano y trieno se hacen reaccionar juntos en cantidades relativas de manera que el producto de reacción resultante comprenda teóricamente un promedio de al menos dos grupos etilénicamente
60 insaturados por molécula. En determinadas realizaciones, un silano etilénicamente insaturado comprende los productos de reacción de γ-mercaptopropiltrimetoxisilano y cianurato de trialilo.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación contienen una cantidad esencialmente estequiométrica equivalente de grupos tiol a grupos "eno" para obtener un sellante curado
65 que tenga propiedades sellantes aceptables como se describe en el presente documento tras exposición de la composición a radiación actínica. Como se usa en el presente documento, "equivalente esencialmente

estequiométrico" significa que el número de grupos tiol y grupos "eno" presentes en las composiciones difieren entre sí en no más del 10 %, en algunos casos, no más del 5 % o, en algunos casos, no más del 1 % o no más del 0,1 %. En algunos casos, el número de grupos tiol y grupos "eno" presentes en la composición son iguales. Además, como se apreciará, la fuente de grupos "eno" puede incluir el propio silano etilénicamente insaturado (si se usa) así como los otros polieno(s) incluidos en la composición. En determinadas realizaciones, un silano etilénicamente insaturado está presente en una cantidad tal como de 0,1 a 30, como de 1 a 30, o, en algunos casos, 10 a 25 por ciento del número total de grupos etilénicamente insaturados presentes en la composición son parte de una molécula de silano etilénicamente insaturado, basándose en el número de grupos etilénicamente insaturados en la composición.

En determinadas realizaciones, los métodos proporcionados por la presente divulgación comprenden exponer una composición sellante no curada a radiación actínica para proporcionar un sellante curado. En determinadas realizaciones, particularmente cuando el sellante curado se formará por exposición de la composición sellante sin curar descrita anteriormente a radiación UV, la composición también comprende un fotoiniciador. Como apreciarán los expertos en la materia, Un fotoiniciador absorbe la radiación ultravioleta y la transforma en un radical que inicia la polimerización. Los fotoiniciadores se clasifican en dos grupos principales según un modo de acción, uno o ambos de los cuales pueden usarse en las composiciones descritas en el presente documento. Los fotoiniciadores de tipo escisión incluyen acetofenonas, α -aminoalquilfenonas, éteres de benzoína, oximas de benzoílo, óxidos de acilfosfina y óxidos de bisacilfosfina y sus mezclas. Los fotoiniciadores de tipo abstracción incluyen benzofenona, cetona de Michler, tioxantona, antraquinona, alcanforquinona, fluorona, cetocumarina y mezclas de los mismos.

Ejemplos no limitantes de fotoiniciadores adecuados incluyen bencilo, benzoína, benzoín metil éter, benzoín isobutil éter benzofenol, acetofenona, benzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)benzofenona, dietoxiacetofenona, fluoronas, por ejemplo, la serie H-Nu de iniciadores disponibles en Spectra Group Ltd., 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidrox ciclohexil fenil cetona, 2-isopropiltioxantona, α -aminoalquilfenona, por ejemplo, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona, óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenil fosfina, óxido de 2,6-diclorobenzoildifenilfosfina y óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, por ejemplo, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, y óxido de bis(2,6-diclorobenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, y combinaciones de los mismos.

En determinadas realizaciones, una composición descrita en el presente documento comprende de 0,01 hasta 15 por ciento en peso de fotoiniciador o, en algunas realizaciones, 0,01 hasta 10 por ciento en peso, o, en otras realizaciones más, 0,01 hasta 5 por ciento en peso de fotoiniciador basándose en el peso total de la composición.

Como se describió anteriormente, en determinadas realizaciones, los métodos comprenden exponer una composición sellante no curada a radiación actínica para proporcionar un sellante curado. En determinadas realizaciones, una reacción tiol-eno, que forma el sellante curado, puede realizarse irradiando una composición no curada que comprende: (a) un politioéter terminado en tiol (como cualquiera de los descritos anteriormente); (b) un promotor de adhesión que contiene azufre, y (c) un polieno que comprende un éter de polivinilo y/o un compuesto de polialilo como se describió anteriormente, con radiación actínica. Como se usa en el presente documento, la radiación actínica incluye radiación del haz electrónico (EB), radiación ultravioleta (UV), y luz visible. En muchos casos, una reacción tiol-eno se produce irradiando la composición con luz UV y, en dichos casos, como se mencionó anteriormente; la composición a menudo comprende además un fotoiniciador, entre otros ingredientes opcionales.

Puede usarse irradiación ultravioleta de cualquier fuente adecuada emisora de luz ultravioleta que tenga una longitud de onda que varía de, por ejemplo, 180 nm a 400 nm, para iniciar la reacción de tiol-eno descrita anteriormente y así formar el sellante curado. Las fuentes adecuadas de luz ultravioleta generalmente se conocen e incluyen, por ejemplo, arcos de mercurio, Arcos de carbono, lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de mercurio de media presión, lámparas de mercurio de alta presión, arcos de plasma de flujo en remolino y diodos emisores de luz ultravioleta. Ciertas realizaciones de las composiciones pueden exhibir un grado de curado excelente en aire a una exposición de energía relativamente baja en luz ultravioleta.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden curar usando radiación actínica. Los ejemplos de composiciones que comprenden composiciones de politioéter curables usando radiación actínica se describen en la publicación de Estados Unidos n.º 2012/0040104. Dichas composiciones pueden incluir, además de un compuesto que contiene azufre (promotor de adhesión) proporcionado por la presente divulgación, y uno o más polímeros que contienen azufre como polímeros que contienen azufre terminados en tiol, un polieno tal como un éter polivinílico que incluye, por ejemplo, un polivinil éter de Fórmula (14).

Aunque se pretende que las composiciones proporcionadas por la presente divulgación puedan curarse por UV, como entenderán los expertos en la materia, también pueden usarse otras químicas de curado usando uno o más agentes de curado apropiados. El término agente de curado se refiere a un compuesto que Puede añadirse a una composición proporcionada por la presente divulgación para acelerar el curado o la gelificación de la composición. El curado o cura puede referirse al punto en donde el sellante alcanza una dureza de curado de 30 Durómetro, medido según ASTM D2240. Puede usarse cualquier agente de curado adecuado. En determinadas realizaciones, un

agente de curado comprende un agente oxidante que oxida grupos mercaptano terminales para formar enlaces disulfuro. Los agentes de curado oxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, dióxido de plomo, dióxido de manganeso, dióxido de calcio, monohidrato de perborato de sodio, peróxido de calcio, peróxido de cinc, dicromato y epoxi. Otros agentes de curado adecuados pueden contener grupos funcionales reactivos que son reactivos con los grupos funcionales en los polímeros que contienen azufre desvelados en el presente documento. Los ejemplos incluyen politioles como politioéteres; poliisocianatos como isoforona, diisocianato y diisocianato de hexametileno incluyendo mezclas de los mismos y derivados de isocianurato de los mismos; y poliepóxidos. Los ejemplos de poliepóxidos incluyen diepóxido de hidantoína, epóxidos de bisfenol-A, epóxidos de bisfenol-F, epóxidos tipo Novolac, poliepóxidos alifáticos, y cualquiera de las resinas insaturadas epoxidizadas y fenólicas. El término poliepóxido se refiere a un compuesto que tiene un equivalente 1,2-epoxi superior a uno e incluye monómeros, oligómeros y polímeros.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden uno o más agentes de curado como un iso-epoxi, un isocianato, y una combinación de los mismos.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir uno o más catalizadores.

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

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

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

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

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre terminado en tiol que incluye una combinación de polímeros que contienen azufre terminado en tiol comprende de 50 % en peso a 90 % en peso de una composición, del 60 % en peso a 90 % en peso, de 70 % en peso a 90 % en peso, y en determinadas realizaciones, del 80 % en peso al 90 % en peso de la composición, en donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos secos de la

composición.

En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol que incluye una combinación de politioéteres terminados en tiol comprende del 50 % en peso al 90 % en peso de una composición, del 60 % en peso a 90 % en peso, de 70 % en peso a 90 % en peso, y en determinadas realizaciones, del 80 % en peso al 90 % en peso de la composición, en donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos secos de la composición.

La composición también puede incluir cualquier número de aditivos según se desee. Los ejemplos de aditivos adecuados incluyen plastificantes, pigmentos, tensioactivos, promotores de la adhesión, agentes tixotrópicos, retardantes de llama, agentes de enmascaramiento y aceleradores (tales como aminas, incluyendo 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO®) y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Cuando se usan, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad comprendida, por ejemplo, de 0 % a 60 % en peso. En determinadas realizaciones, Los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad que varía de aproximadamente 25 % a 60 % en peso.

Usos

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

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

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

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior mediante cualquier proceso de revestimiento adecuado conocido por los expertos en la técnica.

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

Las composiciones curadas como sellantes curados exhiben propiedades aceptables para uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, es deseable que los selladores usados en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales muestren las siguientes propiedades: resistencia al despegado superior a 3,5 N/mm (20 libras por pulgada lineal (pli)) en sustratos de la especificación de material aeroespacial (AMS) 3265B determinados en condiciones secas, después de inmersión en JRF durante 7 días, y después de inmersión en una solución de NaCl al 3 % de acuerdo con las especificaciones del ensayo AMS 3265B; resistencia a la tracción entre 2 MPa (300 libras por pulgada cuadrada (psi)) y 2,76 MPa (400 psi); resistencia al desgarro superior a 8,76 N/mm (50 libras por pulgada lineal (pli));

estiramiento entre un 250 % y un 300 %; y una dureza superior a 40 durómetro A. Estas y otras propiedades de selladores curados adecuados para aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales se desvelan en la norma AMS 3265B. También es deseable que cuando se curen, las composiciones curables de la presente descripción utilizadas en aplicaciones de aviación y aeronaves exhiban un aumento de volumen porcentual no superior al 25 % después de inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y presión ambiental en JRF tipo 1. Otras propiedades, intervalos y/o umbrales pueden ser adecuados para otras aplicaciones de sellado.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Como se usa en el presente documento, el término "resistente al combustible" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, tal como un sellador, que exhibe un porcentaje de aumento de volumen no mayor al 40 %, en algunos casos no mayor de un 25 %, en algunos casos no más del 20 %, en otros casos más no mayor de un 10 %, después de inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiental en Jet Reference Fluid (JRF) Tipo I de acuerdo con métodos similares a los descritos en ASTM D792 (American Society for Testing and Materials) o AMS 3269 (Aerospace Material Specification). El Jet Reference Fluid JRF Tipo I, que se utiliza en la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición: tolueno: 28 ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 ± 1 % en volumen; isooctano: 38 ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: $1 \pm 0,005$ % en volumen (véase AMS 2629, publicado el 1 de julio de 1989, § 3.1.1 etc., disponible en SAE (Society of Automotive Engineers)).

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellador, exhibiendo una elongación de al menos 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 2,76 MPa (400 psi) cuando se mide según el procedimiento descrito en AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 7.7.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellador, que exhibe una resistencia al cizallamiento cortante superior a 1,38 MPa (200 psi) y en algunos casos al menos 2,76 MPa (400 psi) cuando se mide según el procedimiento descrito en SAE AS5127/1 párrafo 7.8.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación proporcionan un sellante curado que tiene una resistencia al cizallamiento cortante $> 1,38$ MPa (200 psi), tal como al menos 1,52 MPa (220 psi), o, en determinadas realizaciones, al menos 1,72 (250 psi), cuando se mide según el párrafo 7.8 de AS 5127/1.

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

Las composiciones curables de la presente divulgación pueden exhibir una T_g cuando se curan de -55 °C o inferior, en determinadas realizaciones, -60 °C o menos, y en ciertas realizaciones -65 °C o inferior. La temperatura de transición vítrea, T_g , puede medirse mediante calorimetría diferencial de barrido.

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

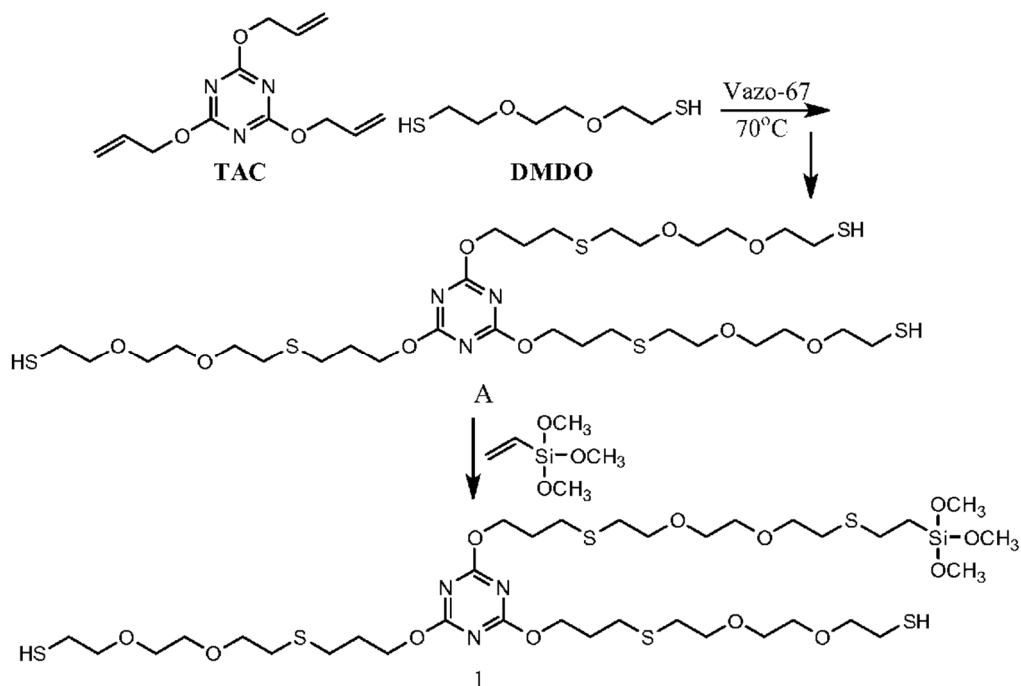
En determinadas realizaciones, una composición se puede curar en condiciones ambientales, en donde las condiciones ambientales se refieren a una temperatura de 20 °C a 25 °C. En ciertas realizaciones, una composición puede curarse en condiciones que incluyen una temperatura de 0 °C a 100 °C. En ciertas realizaciones, una composición se puede curar a una temperatura más alta tal como al menos 30 °C, al menos 40 °C, y en ciertas realizaciones, al menos 50 °C. En ciertas realizaciones, una composición se puede curar a temperatura ambiente, por ejemplo, 25 °C. En ciertas realizaciones, una composición se puede curar 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 que incluyen aeronaves y vehículos aeroespaciales.

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

Ejemplos

Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se ilustran además por referencia a los siguientes ejemplos, que describen la síntesis, propiedades y usos de ciertos compuestos de azufre y composiciones que comprenden tales compuestos que contienen azufre. Resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse muchas modificaciones, tanto en materiales como en métodos, sin apartarse del alcance de la divulgación.

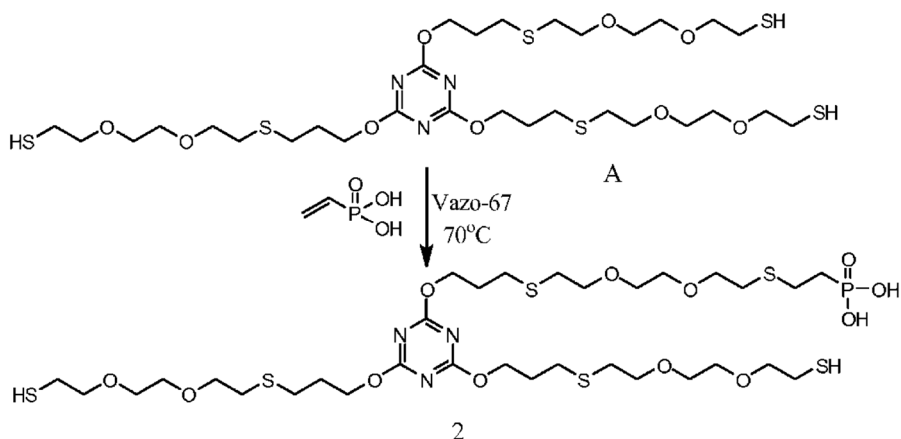
EJEMPLO 1



5 En un matraz de fondo redondo de 300 ml, 3 bocas, equipado con una sonda térmica, agitador mecánico, y entrada de nitrógeno (N₂), se cargaron 98 g (0,394 mol) de cianurato de trialilo (TAC) y 215 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano (DMDO), y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 20 minutos. La mezcla se calentó después a 70 °C y se añadieron 100 mg de Vazo®-67 (Dupont). La mezcla de reacción se mantuvo a 70 °C durante 8 horas para proporcionar el intermedio A terminado en tiol. El progreso de la reacción se controló determinando el peso equivalente de mercaptano (MEW). El MEW final fue 297, y el material tenía una viscosidad de 20 poises a 25 °C, husillo n.º 6 a 50 RPM, medido utilizando un viscosímetro CAP2000.

15 En un matraz de fondo redondo de 300 ml, 3 bocas, equipado con una sonda térmica, agitador mecánico, y entrada de nitrógeno (N₂), se añadieron 99 g (0,374 mol) de intermedio A terminado en tiol. Después, 18 g (0,123 moles) de viniltrimetoxisilano (Silquest® A-171, Momentive Performance Materials) se añadieron lentamente al matraz. La reacción se agitó hasta que la temperatura se estabilizó. Después de estabilizar la temperatura, la temperatura de la reacción se ajustó a 70 °C y se añadieron 100 mg de Vazo®-67. El progreso de la reacción se monitorizó por MEW. La reacción se completó en 12 horas para proporcionar el compuesto 1 que contiene azufre con un MEW final de 431.

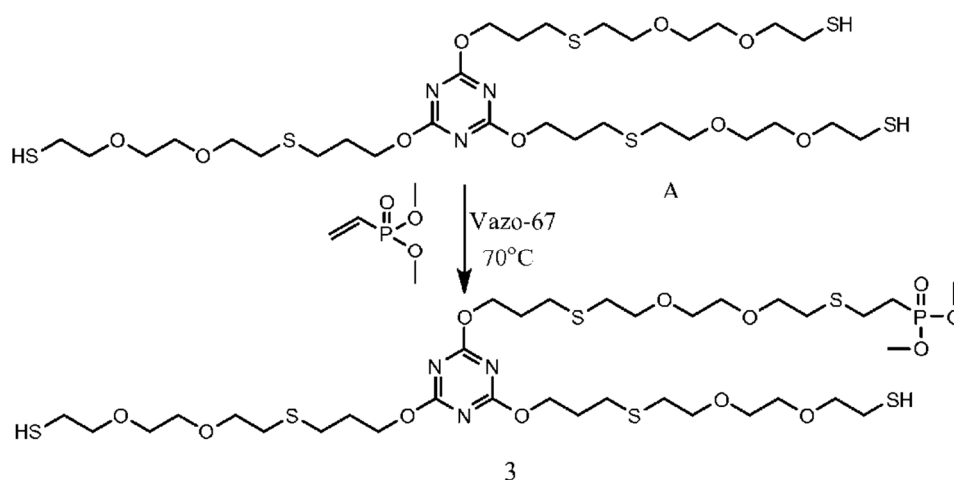
Ejemplo 2



25 En un matraz de fondo redondo de 300 ml, 3 bocas, equipado con una sonda térmica, agitador mecánico, y entrada

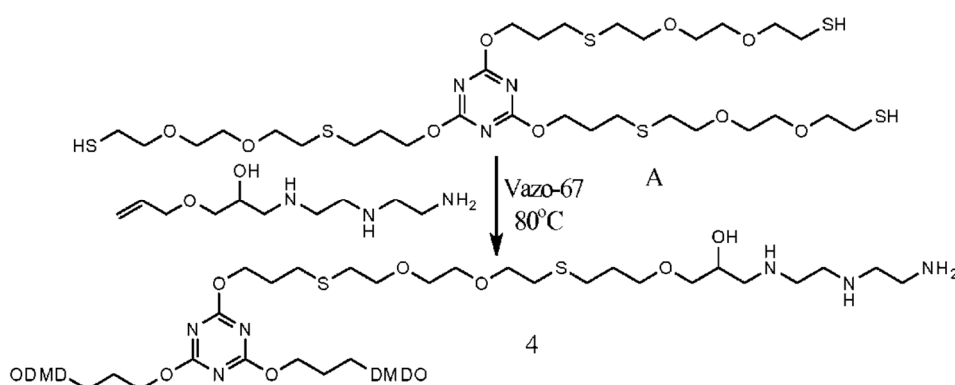
- de nitrógeno (N₂), se añadieron 58 g (0,218 moles) de intermedio A terminado en tiol del Ejemplo 1 y 7,8 g de ácido vinilfosfónico (VPA) a 18 °C. Después de la adición, hubo una pequeña exotermia a 21 °C. La temperatura de la reacción se ajustó a 65 °C y se añadieron 75 mg de Vazo®-67. La reacción se agitó durante 6 horas. La reacción se reinició nuevamente después de sedimentación durante 17 horas a temperatura ambiente y se añadieron 70 mg de Vazo®-67. Después de agitar durante 4 horas adicionales a temperatura elevada, la reacción se completó. El MEW final del compuesto 2 que contiene azufre fue 436.

Ejemplo 3



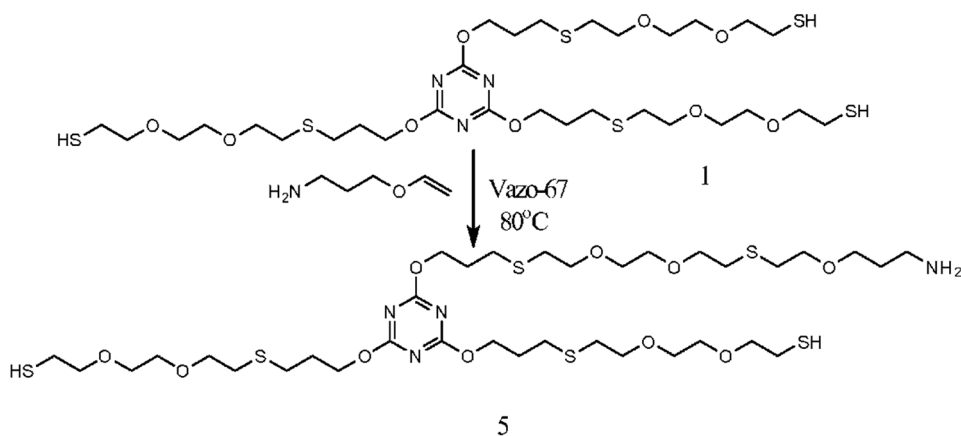
- En un matraz de fondo redondo de 300 ml, 3 bocas, equipado con una sonda térmica, agitador mecánico, y entrada de nitrógeno (N₂), se añadieron 36 g (0,127 moles) de intermedio A terminado en tiol del Ejemplo 1 y 5,7 g de éster metílico vinilfosfónico (VPA) a 18 °C. Después de la adición hubo una pequeña exotermia a 21 °C. La temperatura de la reacción se ajustó a 100 °C y se añadieron 171 mg de Vazo®-67. La reacción se agitó durante 14 horas. El MEW final del compuesto 3 que contiene azufre fue 456.

Ejemplo 4



- En un matraz de fondo redondo de 300 ml, 3 bocas, equipado con una sonda térmica, agitador mecánico, y entrada de nitrógeno (N₂), se añadieron 49 g (0,476 moles) de dietilentriamina, 54 g (0,475 mol) de alilglicidol éter, y 43 g (0,714 mol) de alcohol isopropílico (IPA) a temperatura ambiente y se agitó durante 10 minutos. La temperatura se ajustó a 64 °C y después de 10 minutos aumentó a 120 °C. La reacción se eliminó de la fuente de calor, mientras se agitaba. La reacción se controló determinando el peso equivalente de epóxido (EEW). Cuando EEW alcanzó 5412, se consumió el 94 % del epóxido y se detuvo la reacción para proporcionar 1-(aliloxi)-3-(2-(2-aminoetilamino)etilamino)propan-2-ol. El IPA se eliminó en rotavapor.

- En un matraz de fondo redondo de 300 ml, 3 bocas, equipado con una sonda térmica, agitador mecánico, y entrada de nitrógeno (N₂), se añadieron 5 g (0,026 moles) de 1-(aliloxi)-3-(2-(2-aminoetilamino)etilamino)propan-2-ol y 22,48 g (0,026 moles) de intermedio A terminado en tiol del Ejemplo 1, y 100 mg de Vazo®-67. La temperatura de la reacción se ajustó a 80 °C y la reacción se controló por MEW. Después de 2 horas, la reacción se completó y MEW final del compuesto 4 que contiene azufre fue 549.

Ejemplo 5

En un matraz de fondo redondo de 300 ml, 3 bocas, equipado con una sonda térmica, agitador mecánico, y entrada de nitrógeno (N₂), se añadieron 6,3 g (0,062 moles) de aminopropilviniléter y 53,5 g (0,069 mol es) del intermedio A terminado en tiol del Ejemplo 1. La temperatura de la reacción se ajustó a 80 °C y se añadieron 50 mg de Vazo®-67. La reacción se monitorizó por MEW. Después de dos horas, MEW de la reacción fue de 445, indicando que aproximadamente un tercio de los grupos mercaptano reaccionaron y la reacción se consideró completa. La viscosidad era de 350 poises con el husillo n.º 6, 50 RPM, medido utilizando un viscosímetro CAP2000.

Ejemplo 6 - Composición Comparativa 1

Los componentes de la Composición Comparativa 1 se muestran en Tabla 1.

Tabla 1. Composición Comparativa 1.

Componente	Carga (g)	Peso (%)**
Politioéteres§	40	92,7
TEG-DVE	2,3	5,3
TAC-sil	0,34	0,78
Silano*	0,34	0,79
Irgacure® 2022	0,21	0,49

*Silano es 3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano.
 **% en peso basado en el peso total de sólidos de la composición.
 § Politioéteres terminados en tiol del tipo descrito en la Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179, funcionalidad tiol promedio: 2,05-2,95, disponibles comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.

La mezcla se realizó en un recipiente de plástico de 60 gramos con tapa. Los politioéteres terminados en tiol, trietilenglicol divinil éter (TEG-DVE), el aducto descrito en el Ejemplo 12 de la Publicación de Estados Unidos N.º 2012/0040104 (TAC-Sil) y 3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano (Gelest, Morrisville, PA) se añadieron al recipiente de 60 gramos. El recipiente se colocó en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm. El recipiente se abrió, se añadió Irgacure® 2022 (BASF) y el recipiente se colocó en la mezcladora rápida y la composición se mezcló durante 1 minuto a 2.300 rpm.

Ejemplo 7 -Composición 2

Los componentes de la Composición 2 se muestran en Tabla 2.

Tabla 2. Composición 2.

Componente	Carga (g)	Peso (%)**
Politioéteres§	40	90,3
el compuesto 1, Ejemplo 1	1,07	2,42

(continuación)

Componente	Carga (g)	Peso (%)**
TEG-DVE	2,34	5,3
TAC-sil	0,334	0,75
Silano*	0,338	0,76
Irgacure® 2022	0,22	0,50
*Silano es 3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano. **% en peso basado en el peso total de sólidos de la composición. § Politioéteres terminados en tiol del tipo descrito en la Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179, funcionalidad tiol promedio: 2,05-2,95, disponibles comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.		

La mezcla se realizó en un recipiente de plástico de 60 gramos con tapa. Los politioéteres terminados en tiol, promotor de adhesión que contiene azufre 1 del Ejemplo 1, trietilenglicol divinil éter (TEG-DVE), el aducto descrito en el Ejemplo 12 de la Publicación de Estados Unidos N.º 2012/0040104 (TAC-Sil) y 3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano (Gelest, Morrisville, PA) se añadieron al recipiente de 60 gramos. El recipiente se colocó en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm. El recipiente se abrió, se añadió Irgacure® 2022 (BASF), y la composición se mezcló durante 1 minuto a 2.300 rpm.

Ejemplo 8 - Composición 3

Los componentes de la Composición 3 se muestran en Tabla 3.

Tabla 3. Composición 3.

Componente	Carga (g)	Peso (%)**
Politioéteres§	50	90,1
Compuesto 2, Ejemplo 2	1,4	2,5
TEG-DVE	3,2	5,8
TAC-sil	0,61	1,1
Iracure® 2022	0,275	0,50
*Silano es 3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano. **% en peso basado en el peso total de sólidos de la composición. § Politioéteres terminados en tiol del tipo descrito en la Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179, funcionalidad tiol promedio: 2,05-2,95, disponibles comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.		

La mezcla se realizó en un recipiente de plástico de 60 gramos con tapa. Los politioéteres terminados en tiol, el promotor de adhesión que contiene azufre 2 del Ejemplo 2, trietilenglicol divinil éter (TEG-DVE), y el aducto descrito en el Ejemplo 12 de la Publicación de Estados Unidos N.º 2012/0040104 (TAC-Sil), se añadieron al recipiente de 60 gramos. El recipiente se colocó en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm. El recipiente se abrió, se añadió Irgacure® 2022 (BASF), y la composición se mezcló durante 1 minuto a 2.300 rpm.

Ejemplo 9 - Composición 4

Los componentes de la Composición 4 se muestran en Tabla 4.

Tabla 4. Composición 4.

Componente	Carga (g)	Peso (%)**
Politioéteres§	50	83,9
Compuesto 3, Ejemplo 3	1,44	2,4
TEGDVE	2,23	3,7
TAC	0,79	1,3

(continuación)

Componente	Carga (g)	Peso (%)**
TAC-sil	0,7	1,2
Silano*	1,1	1,8
Silquest® A-1120	0,28	0,47
Sílice	2,8	4,70
Irgacure® 2022	0,28	0,47
*Silano es 3-(N-estírilmetil-2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano § Politioéteres terminados en tiol del tipo descrito en la Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179, funcionalidad tiol promedio: 2,05-2,95, disponibles comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.		

La mezcla se realizó en un recipiente de plástico de 60 gramos con tapa. Los politioéteres terminados en tiol, el promotor de adhesión que contiene azufre 3 del Ejemplo 3, trietilenglicol divinil éter (TEG-DVE), el aducto descrito en el Ejemplo 12 de la Publicación de Estados Unidos N.º 2012/0040104 (TAC-Sil), 3-(N-estírilmetil-2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano (Gelest, Morrisville, PA), Silquest A-1120 y sílice se añadieron al recipiente de 60 gramos. El recipiente se colocó en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm. El recipiente se abrió, se añadió Irgacure® 2022 (BASF), y la composición se mezcló durante 1 minuto a 2.300 rpm.

Ejemplo 10 - Composición 5

Los componentes de la Composición 5 se muestran en Tabla 5.

Tabla 5. Composición 5.

Componente	Carga (g)	Peso (%)**
Politioéteres§	50	91,1
Compuesto 4, Ejemplo 4	1,5	2,7
TEG-DVE	2,7	4,9
TAC-sil	0,67	1,2
Irgacure® 2022	0,27	0,49
§ Politioéteres terminados en tiol del tipo descrito en la Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179, funcionalidad tiol promedio: 2,05-2,95, disponibles comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.		

La mezcla se realizó en un recipiente de plástico de 60 gramos con tapa. Los politioéteres terminados en tiol, el promotor de adhesión que contiene azufre 4 del Ejemplo 4, se añadieron trietilenglicol divinil éter (TEG-DVE) y el aducto descrito en el Ejemplo 12 de la Publicación de Estados Unidos N.º 2012/0040104 (TAC-Sil) al recipiente de 60 gramos. El recipiente se colocó en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm. El recipiente se abrió, se añadió Irgacure® 2022 (BASF), y la composición se mezcló durante 1 minuto a 2.300 rpm.

Ejemplo 11 - Composición 6

Los componentes de la Composición 6 se muestran en Tabla 6.

Tabla 6. Composición 6.

Componente	Carga (g)	Peso (%)**
Politioéteres§	50	91,1
Compuesto 5, Ejemplo 5	1,2	2,2
TEG-DVE	2,7	4,9
TAC-sil	0,67	1,2

(continuación)

Componente	Carga (g)	Peso (%)**
Irgacure® 2022	0,27	0,49
§ Polioéteres terminados en tiol del tipo descrito en la Patente de Estados Unidos N.º 6.172.179, funcionalidad tiol promedio: 2,05-2,95, disponibles comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.		

La mezcla se realizó en un recipiente de plástico de 60 gramos con tapa. Los polioéteres terminados en tiol, el promotor de adhesión que contiene azufre del Ejemplo 5, se añadieron trietilenglicol divinil éter (TEG-DVE) y el aducto descrito en el Ejemplo 12 de la Publicación de Estados Unidos N.º 2012/0040104 (TAC-Sil) al recipiente de 60 gramos. El recipiente se colocó en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm. El recipiente se abrió, se añadió Irgacure® 2022 (BASF), y la composición se mezcló durante 1 minuto a 2.300 rpm.

10 Ejemplo 12 - Medición de adhesión

Las composiciones mixtas de los Ejemplos 6-8, 10, y 11 se vertieron individualmente en un panel de aluminio anodizado (Mil-227725), y se colocaron bajo luz UV durante 90 segundos, después de ese tiempo las composiciones se habían curado hasta un sólido sin pegajosidad. Las composiciones se curaron usando una unidad de curado Phoseon Firefly, disponible en Phoseon Technology, Hillsboro, Oregón.

Los paneles curados se mantuvieron en condiciones ambientales durante un número de días predeterminado, tiempo tras el cual, la adhesión se midió como porcentaje de insuficiencia cohesiva. A cada ensayo se le asignó una escala de adhesión de 0 a 5, con un valor de 5 siendo 100 % de insuficiencia cohesiva y un valor de 0 siendo 100 % de insuficiencia adhesiva. (Nótese que el método de ensayo de adhesión no es un ensayo estandarizado).

La adhesión de las composiciones curadas se muestra en Tabla 7.

Tabla 7. Adhesión de composiciones a paneles de aluminio anodizados.

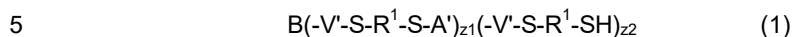
Composición	Promotor de adhesión	Anodizado
Composición Comparativa 1, Ejemplo 6	ninguno	3
Composición 2, Ejemplo 7	1	5
Composición 3, Ejemplo 8	2	4
Composición 5, Ejemplo 10	4	5
Composición 6, Ejemplo 11	5	5

Los resultados demuestran que las composiciones que comprenden promotores de adhesión que contienen azufre copolimerizables proporcionados por la presente divulgación exhiben una adhesión mejorada a sustratos de aluminio anodizados en comparación con composiciones similares sin un promotor de adhesión que contiene azufre copolimerizable.

Finalmente, debe apreciarse que hay maneras alternativas de implementar la presente invención. En consecuencia, las presentes realizaciones deben considerarse como ilustrativas y no como restrictivas. Además, las reivindicaciones no se limitan a los detalles proporcionados en el presente documento, y tienen el derecho de su ámbito más amplio y los equivalentes de los mismos.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que contiene azufre que tiene la estructura de Fórmula (1):



en la que

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

15 cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR- en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10;

20 cada A' representa independientemente un resto formado por la reacción de un compuesto A con un grupo tiol, en donde el compuesto A es un compuesto que tiene un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol y un grupo terminal que favorece la adhesión; en donde el grupo que favorece la adhesión se selecciona entre un silano que tiene la estructura $-Si(R^5)_{y1}(OR^6)_{y2}$; en donde

25 $y1$ se selecciona entre 0, 1 y 2; $y2$ se selecciona entre 1, 2 y 3; y la suma de $y1$ e $y2$ es 3;

cada R^5 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-4} ; y

cada R^6 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-4} ;

30 un fosfonato, una amina, un ácido carboxílico, y un ácido fosfónico;

B representa un núcleo de un, compuesto polifuncional terminado en alqueno B(-V)_z, z-valente, en donde:

35 z es la suma de $z1$ y $z2$, y z es un número entero de 3 a 6;

$z1$ es un número entero de 1 a 4;

$z2$ es un número entero de 2 a 5; y

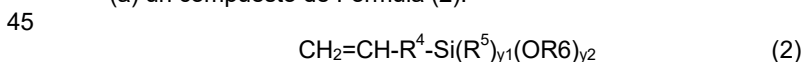
cada -V es un resto que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol; y

cada -V'- representa un resto formado por la reacción de cada -V con un grupo tiol.

40 2. El compuesto que contiene azufre de la reivindicación 1, en donde el grupo que es reactivo con un grupo tiol en el compuesto A se selecciona entre un grupo alqueno, un grupo isocianato, y un grupo epoxi.

3. El compuesto que contiene azufre de la reivindicación 1, en donde A se selecciona entre:

(a) un compuesto de Fórmula (2):



en la que

50 $y1$ se selecciona entre 0, 1 y 2; $y2$ se selecciona entre 1, 2 y 3; y la suma de $y1$ e $y2$ es 3;

R^4 se selecciona entre un enlace covalente y alcanodiilo C_{1-6} ;

cada R^5 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-4} ; y

55 cada R^6 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-4} ;

(b) un compuesto de Fórmula (3):

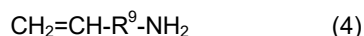


60 en la que

R^7 se selecciona entre un enlace covalente y alcanodiilo C_{1-6} ; y

cada R^8 se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C_{1-4} ;

65 (c) un compuesto de Fórmula (4):



en la que R^9 se selecciona entre alcanodiilo C_{1-10} , alcanodiilo C_{1-10} sustituido, heteroalcanodiilo C_{1-10} y heteroalcanodiilo C_{1-10} sustituido; y

(d) un compuesto de Fórmula (5):



en la que R^{10} es alcanodiilo C_{1-6} .

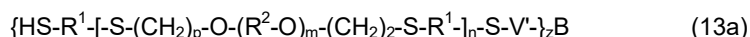
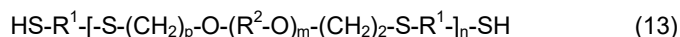
4. El compuesto que contiene azufre de la reivindicación 1, en donde A es un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael.

5. Una composición que comprende:

al menos un compuesto que contiene azufre de la reivindicación 1;
al menos un polímero que contiene azufre terminado en tiol; y
al menos un agente de curado.

6. La composición de la reivindicación 5, en donde el al menos un polímero que contiene azufre terminado en tiol se selecciona entre un politioéter terminado en tiol y un polisulfuro terminado en tiol.

7. La composición de la reivindicación 5, en donde el al menos un polímero que contiene azufre terminado en tiol se selecciona entre un politioéter terminado en tiol de Fórmula (13), un politioéter terminado en tiol de Fórmula (13a) y una combinación de los mismos:



en las que:

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

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

r es un número entero de 2 a 10;

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

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

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

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un agente polifuncional terminado en vinilo B(-V)_z , z-valente, en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y

-V es un resto que comprende un grupo que es reactivo con un grupo tiol; y

cada -V'- representa un resto formado por la reacción de -V con un grupo tiol.

8. La composición de la reivindicación 5, en donde el al menos un agente de curado se selecciona entre un poliepóxido y un isocianato o en donde el agente de curado comprende grupos alqueno reactivos, grupos epoxi, grupos isocianato, o grupos aceptores de Michael.

9. La composición de la reivindicación 5, en donde la composición es curable por radiación actínica y comprende un polieno.

10. La composición de la reivindicación 9, en donde el polieno es un poliviniléter.

11. La composición de la reivindicación 5, que comprende al menos un segundo promotor de adhesión.

12. La composición de la reivindicación 5, formulada como un sellante.

13. Un sellante curado que comprende la composición de la reivindicación 12.

14. Una abertura sellada con un sellante que comprende la composición de la reivindicación 12.

15. Un método para sellar una abertura, que comprende:

- 5 (a) aplicar un sellante que comprende la composición de la reivindicación 12 a al menos una superficie que define una abertura;
- (b) ensamblar las superficies que definen la abertura; y
- (c) curar el sellante para proporcionar una abertura sellada.