



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C08L 81/02 (2006.01)

C08L 81/06 (2006.01)

C09J 181/02 (2006.01)

C09J 181/06 (2006.01)

C08G 75/02 (2006.01)

C08G 75/20 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 81/02 (2018.01); C08L 81/06 (2018.01); C09J 181/02 (2018.01); C09J 181/06 (2018.01); C08G 75/02 (2018.01); C08G 75/20 (2018.01)

(21)(22) Заявка: 2016139297, 06.03.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
06.03.2015

Дата регистрации:  
12.11.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
07.03.2014 US 14/200,630

(43) Дата публикации заявки: 09.04.2018 Бюл. №  
10

(45) Опубликовано: 12.11.2018 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 07.10.2016

(86) Заявка РСТ:  
US 2015/019118 (06.03.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2015/134843 (11.09.2015)

Адрес для переписки:  
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО  
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

АНДЕРСОН Лоренс Г. (US),  
ЦАЙ Цзюэсяо (US),  
БАУМЕН Марк П. (US),  
ЛИН Рене (US)

(73) Патентообладатель(и):

ПРК-ДЕСОТО ИНТЕРНЭШНЛ, ИНК.  
(US)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 2013/0345371 A1, 26.12.2013. WO  
2013192480 A2, 27.12.2013. WO 2010/030771  
A1, 18.03.2010. WO 2013192266 A2, 27.12.2013.  
RU 2463318 C2, 10.10.2012.

(54) КОМПОЗИЦИИ СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА, ОТВЕРЖДАЕМЫЕ РЕАКЦИЕЙ  
ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО МИХАЭЛЮ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ФОСФИНОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализируемым фосфином герметизирующим композициям, содержащим серосодержащие форполимеры. Описаны варианты осуществления герметизирующих композиций, включающих: (а) серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля; (б) серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами, где форполимер полииоэфира с концевыми тиольными группами

включает основную цепь со структурой формулы

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

(6), в которой каждый  $R^1$  независимо выбран из  $C_{2-10}$  алкандиила,  $C_{6-8}$  циклоалкандиила,  $C_{6-10}$  алканциклоалкандиила,  $C_{5-8}$

гетероциклоалкандиила и  $-[(CHR^3-)_s-X-]_q-$

$(-CHR^3-)_r-$ , где s является целым числом 2-6; q является целым числом 1-5; r является целым

числом 2-10; каждый  $R^3$  независимо выбран из водорода и метила; и каждый X независимо выбран из -O-, -S-, -NH- и -N(-CH<sub>3</sub>)-; каждый  $R^2$  независимо выбран из C<sub>1-10</sub> алкандиила, C<sub>6-8</sub> циклоалкандиила, C<sub>6-14</sub> алканциклоалкандиила и  $[-(CHR^3-)_s-X-]_q-(CHR^3-)_r-$ , где s, q, r,  $R^3$  и X имеют значения, определенные для  $R^1$ ; m является целым числом 0-50; n является целым числом 1-60; и p является целым числом 2-6; и (с) фосфинный катализатор. Также описан

отвержденный герметик, образованный из указанной выше композиции. Описан способ применения указанной выше композиции, включающий нанесение композиции на подложку и отверждение для получения отвержденного герметика. Описан аэрокосмический аппарат, содержащий указанный выше отвержденный герметик. Технический результат – получение быстро отверждающейся после активации композиции, получение отвержденных герметиков, обладающих улучшенными свойствами. 7 н. и 12 з.п. ф-лы, 1 ил., 5 пр.

RU 2 6 7 2 1 0 3 C 2

RU 2 6 7 2 1 0 3 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
C08L 81/02 (2006.01)  
C08L 81/06 (2006.01)  
C09J 181/02 (2006.01)  
C09J 181/06 (2006.01)  
C08G 75/02 (2006.01)  
C08G 75/20 (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C08L 81/02 (2018.01); C08L 81/06 (2018.01); C09J 181/02 (2018.01); C09J 181/06 (2018.01); C08G 75/02 (2018.01); C08G 75/20 (2018.01)

(21)(22) Application: 2016139297, 06.03.2015

(24) Effective date for property rights:  
06.03.2015

Registration date:  
12.11.2018

Priority:

(30) Convention priority:  
07.03.2014 US 14/200,630

(43) Application published: 09.04.2018 Bull. № 10

(45) Date of publication: 12.11.2018 Bull. № 32

(85) Commencement of national phase: 07.10.2016

(86) PCT application:  
US 2015/019118 (06.03.2015)

(87) PCT publication:  
WO 2015/134843 (11.09.2015)

Mail address:  
109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Soyuzpatent"

(72) Inventor(s):

ANDERSON Lorens G. (US),  
TSAJ Tszuyesiao (US),  
BAUMEN Mark P. (US),  
LIN Rene (US)

(73) Proprietor(s):

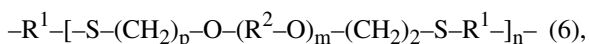
PRK-DESOTO INTERNESHNL, INK. (US)

## (54) PHOSPHINE-CATALYSED, MICHAEL ADDITION-CURABLE SULPHUR-CONTAINING POLYMER COMPOSITIONS

(57) Abstract:

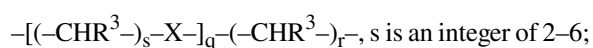
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to phosphine-catalysed sealing compositions containing sulphur-containing prepolymers. Embodiments of sealing compositions are described, comprising: (a) a Michael acceptor-terminated sulphur-containing prepolymer; (b) a thiol-terminated sulphur-containing prepolymer, where the thiol-terminated polythioether prepolymer comprises a backbone with a structure of formula (6):



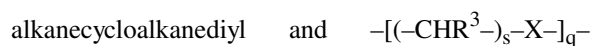
wherein each  $R^1$  is independently selected from  $C_{2-10}$  alkanediyl,  $C_{6-8}$  cycloalkanediyl,  $C_{6-10}$

alkanecycloalkanediyl,  $C_{5-8}$  heterocycloalkanediyl and



$q$  is an integer of 1-5;  $r$  is an integer of 2-10; each  $R^3$  is independently selected from hydrogen and methyl; and each  $X$  is independently selected from -O-, -S-,

-NH- and -N(-CH<sub>3</sub>)-; each  $R^2$  is independently selected from  $C_{1-10}$  alkanediyl,  $C_{6-8}$  cycloalkanediyl,  $C_{6-14}$



$(CHR^3)_r-$ , where  $s$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $R^3$  and  $X$  have the values defined for  $R^1$ ;  $m$  is an integer of 0-50;  $n$  is an integer

of 1–60; p is an integer of 2–6; and (c) a phosphine catalyst. Cured sealant formed from the above composition is also described. Method for using the above composition is described, comprising applying the composition to a substrate and curing to produce a cured sealant. Aerospace device containing the above

cured sealant is described.

EFFECT: obtaining a rapidly curing composition after activation, obtaining cured sealants having improved properties.

19 cl, 1 dwg, 5 ex

R U 2 6 7 2 2 1 0 3 C 2

R U 2 6 7 2 2 1 0 3 C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к катализируемым фосфином композициям, содержащим серосодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, и форполимеры с концевыми тиольными группами. Композиции, катализируемые фосфином, отверждаются при комнатной температуре для получения отвержденных герметиков, которые обладают свойствами, приемлемыми для использования в аэрокосмических уплотнительных материалах.

Уровень техники

Герметики, применяемые в аэрокосмической и других областях, должны удовлетворять требованиям к механическим, химическим и экологическим свойствам. Герметики могут быть нанесены на различные поверхности, включая металлические поверхности, грунтовки, промежуточные покрытия, готовые покрытия и состаренные покрытия. В герметиках, таких как описанные в US N 6,172,179, аминный катализатор используют для получения отвержденного продукта. Такие системы, как правило, отверждаются в течение 2-12 часов и, хотя обладают приемлемой стойкостью к воздействию топлива и термостойкостью для многих применений, востребованы улучшенные характеристики отвержденного продукта.

Реакции присоединения Михаэля для отверждения часто используются в полимерных системах на акриловой основе и, как раскрыто в US 3,138,573, были адаптированы для использования в полисульфидных композициях. Применение реакции присоединения Михаэля для отверждения серосодержащих полимеров приводит не только к отвержденным герметикам с более высокой скоростью отверждения и улучшенным характеристикам, включая стойкость к воздействию топлива и термостойкость, но и обеспечивает герметик с улучшенными физическими свойствами, такими как относительное удлинение. Использование реакции присоединения Михаэля для серосодержащих полимерных композиций, пригодных для герметиков в аэрокосмических применениях, раскрыто в US 13/529,237, поданной 21 июня 2012 года, которая полностью включена ссылкой.

Композиции, раскрытые в US 13/529,237, используют один или несколько основных катализаторов, таких как аминные катализаторы. В присутствии подходящего основания, такого как 1,8-диазабициклоундец-7-ен (DBU) реакция присоединения Михаэля тиола очень быстрая и время отверждения, как правило, менее 2 часов. Без подходящего основного катализатора, реакция Михаэля между, например, политиоэфиром с тиольными концевыми группами и акцептором Михаэля медленная, обеспечивающая жизнеспособность, например, в зависимости от температуры, от нескольких дней до нескольких недель. Механизмы реакции для реакции присоединения Михаэля тиола раскрыты Chan et al., 2010 *Macromolecules*, 43, 6381-6388.

На практике вышеуказанные композиции могут быть приготовлены в виде композиций, состоящих из двух частей, в которых серосодержащий форполимер с тиольными концевыми группами и акцептор Михаэля находятся в виде отдельных компонентов, с аминным катализатором в одном или обоих компонентах, и эти две части смешивают незадолго до использования. Например, если каталитический амин представляет собой третичный амин, аминный катализатор может быть в одном или обоих компонентах, и если каталитический амин представляет собой первичный или вторичный амин, аминный катализатор может быть включен только в компонент, с серосодержащим форполимером с тиольными концевыми группами. Альтернативно основной катализатор, может быть предусмотрен в качестве третьего компонента, и компонент, содержащий серосодержащий форполимер с тиольными концевыми

группами, компонент, содержащий акцепторы Михаэля, и компонент, содержащий основной катализатор, могут быть смешаны непосредственно перед использованием. Однако, как только компоненты смешиваются, проходит реакция присоединения Михаэля и, в зависимости, по меньшей мере, частично, от температуры и от типа аминного катализатора, жизнеспособность ограничена менее чем 2 часами. Кроме того, когда композиция начинает отверждаться, трудно контролировать скорость реакции, чтобы использовать преимущества сложных химических процессов, происходящих после нанесения герметика на поверхность.

Реакции присоединения Михаэля для отверждения, катализируемые соответствующими основаниями, такими как первичные или вторичные амины, используются в авиакосмических герметиках. Например, форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, пригодные для использования герметиков в аэрокосмических применениях, раскрыты в заявке US под названием "Топливостойкие уретансодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, и их композиции" Keledjian, Ito и Lin, поданной одновременно с настоящей заявкой, US 13/923941, поданной 21 июня 2013 г. и US 14/065499, поданной 29 октября 2013 года, каждая из которых полностью включена ссылкой. Серосодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцепторами Михаэля, такие как винилсульфоны или малеинимиды быстро реагируют с политиолами при комнатной температуре в присутствии первичных или вторичных аминных катализаторов.

Третичные фосфины, как известно, катализируют реакции присоединения Михаэля. Реакции присоединения Михаэля для отверждения композиций покрытия с использованием третичных фосфинов в качестве катализаторов описаны, например, в US 2010/0068393. Фосфины в качестве катализатора обеспечивают быстрое отверждение в течение нескольких секунд, даже при комнатной температуре, и, следовательно, могут быть полезными для покрытий, наносимых распылением.

#### Сущность изобретения

Раскрыты композиции, катализируемые фосфином, содержащие серосодержащие полимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, которые дают отвержденные герметики, обладающие свойствами, приемлемыми для использования герметиков в аэрокосмических применениях.

В соответствии с первым аспектом, раскрыты композиции, включающие серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами; и фосфинный катализатор.

Во втором аспекте раскрыты способы применения композиции, включающей серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами; и фосфинный катализатор, включающие нанесение композиции на подложку; и отверждение композиции для получения отвержденного герметик.

#### Краткое описание чертежа

На фиг. 1 представлен график, показывающий твердость (по Шору А) композиции, включающей политиоэфир с концевой группой ди(винилсульфонил)алканолом, комбинацию политиоэфиров с концевыми тиольными группами и 0,04% масс. триоктилфосфина во время отверждения при комнатной температуре.

Обратимся теперь к некоторым осуществлениям композиций и способам. Раскрытые осуществления не предназначены для ограничения объема формулы изобретения. Наоборот, формула изобретения предназначена для охвата всех альтернатив,

модификаций и эквивалентов.

#### Осуществление изобретения

Для целей последующего описания следует понимать, что осуществления, предложенные настоящим изобретением, могут предполагать различные альтернативные осуществления и последовательности стадий, за исключением случаев, когда явно  
5 указано иное. Кроме того, за исключением примеров, или если не указано иное, все числа, выражающие, например, количества ингредиентов, используемых в описании и формуле изобретения, следует подразумевать как предваряемые во всех случаях термином «около». Соответственно, если не указано обратное, числовые параметры,  
10 представленные в последующем описании и прилагаемой формуле изобретения, являются приблизительными и могут варьироваться в зависимости от искомым свойств. По меньшей мере, но не в качестве попытки ограничить применение доктрины эквивалентов к объему притязаний формулы изобретения, каждый числовой параметр следует истолковывать, по меньшей мере, с учетом количества приведенных значащих цифр и  
15 с применением обычных методов округления.

Несмотря на то, что числовые диапазоны и параметры, определяющие широкий объем изобретения, являются приближенными, числовые значения, указанные в конкретных примерах, представлены как можно точнее. Однако любое численное значение по существу содержит определенные ошибки, неизбежно возникающие из  
20 стандартного отклонения, обнаруживаемого при их соответствующих измерениях.

Кроме того, следует понимать, что любой числовой диапазон, приведенный в описании, предполагает включение всех поддиапазонов, охватываемых им. Например, диапазон "1-10" предназначен для включения всех поддиапазонов между (и включая)  
указанным минимальным значением около 1 и указанным максимальным значением  
25 около 10, то есть, имеющих минимальное значение, равное или более около 1, и максимальное значение, равное или менее около 10. Также в данной заявке использование "или" означает "и/или", если специально не указано иное, хотя "и/или" может быть явно использовано в некоторых случаях.

Черта (" - "), которая не находится между двумя буквами или символами, используется  
30 для указания на точку ковалентной связи заместителя или между двумя атомами. Например, химическая группа  $-\text{CONH}_2$  ковалентно связана с другим химическим фрагментом через атом углерода. В некоторых случаях выражение " - \*" используется для обозначения точки соединения.

"Алканарен" относится к углеводородной группе, имеющей одну или несколько  
35 арильных и/или арендиильных групп и одну или несколько алкильных и/или алкандиильных групп, где арил, арендиил, алкил и алкандиил определены в описании. В некоторых осуществлениях каждая арильная и/или арендиильная группа(ы) является  $\text{C}_{6-12}$ ,  $\text{C}_{6-10}$  и в некоторых осуществлениях фенилом или бензольдилом. В некоторых  
40 осуществлениях каждая алкильная и/или алкандиильная группа(ы) является  $\text{C}_{1-6}$ ,  $\text{C}_{1-4}$ ,  $\text{C}_{1-3}$  и в некоторых осуществлениях метилом, метандиилом, этилом или этан-1,2-диилом. В некоторых осуществлениях группа алканарена является  $\text{C}_{4-18}$  алканареном,  $\text{C}_{4-16}$  алканареном,  $\text{C}_{4-12}$  алканареном,  $\text{C}_{4-8}$  алканареном,  $\text{C}_{6-12}$  алканареном,  $\text{C}_{6-10}$   
45 алканареном и в некоторых осуществлениях  $\text{C}_{6-9}$  алканареном. Примеры групп алканарена включают дифенилметан.

"Алканарендиил" относится к бирадикалу группы алканарена. В некоторых осуществлениях алканарендиильная группа является  $\text{C}_{4-18}$  алканарендиилом,  $\text{C}_{4-16}$

алканарендиилом, C<sub>4-12</sub> алканарендиилом, C<sub>4-8</sub> алканарендиилом, C<sub>6-12</sub> алканарендиилом, C<sub>6-10</sub> алканарендиилом и в некоторых осуществлениях C<sub>6-9</sub> алканарендиилом. Примеры алканарендиильных групп включают дифенилметан-4,4'-диил.

"Алкандиил" относится к бирадикалу насыщенной, разветвленной или неразветвленной, ациклической углеводородной группы, имеющей, например, 1-18 атомов углерода (C<sub>1-18</sub>), 1-14 атомов углерода (C<sub>1-14</sub>), 1-6 атомов углерода (C<sub>1-6</sub>), 1-4 атома углерода (C<sub>1-4</sub>) или 1-3 атома углерода (C<sub>1-3</sub>). Следует иметь в виду, что разветвленный алкандиил имеет, как минимум, три атома углерода. В некоторых осуществлениях алкандиил является C<sub>2-14</sub> алкандиилом, C<sub>2-10</sub> алкандиилом, C<sub>2-8</sub> алкандиилом, C<sub>2-6</sub> алкандиилом, C<sub>2-4</sub> алкандиилом и в некоторых осуществлениях C<sub>2-3</sub> алкандиилом. Примеры алкандиильных групп включают метандиил (-CH<sub>2</sub>-), этан-1,2-диил (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), пропан-1,3-диил и изо-пропан-1,2-диил (например, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- и -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-), бутан-1,4-диил (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), пентан-1,5-диил (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), гексан-1,6-диил (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), гептан-1,7-диил, октан-1,8-диил, нонан-1,9-диил, декан-1,10-диил, додекан-1,12-диил и т.п.

"Алканциклоалкан" относится к насыщенной углеводородной группе, имеющей одну или несколько циклоалкильных и/или циклоалкандиильных групп и одну или несколько алкильных и/или алкандиильных групп, где циклоалкил, циклоалкандиил, алкил и алкандиил определены в описании. В некоторых осуществлениях каждая циклоалкильная и/или циклоалкандиильная группа(ы) является C<sub>3-6</sub>, C<sub>5-6</sub> и в некоторых осуществлениях циклогексилом или циклогександиилом. В некоторых осуществлениях каждая алкильная и/или алкандиильная группа(ы) является C<sub>1-6</sub>, C<sub>1-4</sub>, C<sub>1-3</sub> и в некоторых осуществлениях метилом, метандиилом, этилом или этан-1,2-диилом. В некоторых осуществлениях группа алканциклоалкана является C<sub>4-18</sub> алканциклоалканом, C<sub>4-16</sub> алканциклоалканом, C<sub>4-12</sub> алканциклоалканом, C<sub>4-8</sub> алканциклоалканом, C<sub>6-12</sub> алканциклоалканом, C<sub>6-10</sub> алканциклоалканом и в некоторых осуществлениях C<sub>6-9</sub> алканциклоалканом. Примеры групп алканциклоалкана включают 1,1,3,3-тетраметилциклогексан и циклогексилметан.

"Алканциклоалкандиил" относится к бирадикалу группы алканциклоалкана. В некоторых осуществлениях алканциклоалкандиильная группа является C<sub>4-18</sub> алканциклоалкандиилом, C<sub>4-16</sub> алканциклоалкандиилом, C<sub>4-12</sub> алканциклоалкандиилом, C<sub>4-8</sub> алканциклоалкандиилом, C<sub>6-12</sub> алканциклоалкандиилом, C<sub>6-10</sub> алканциклоалкандиилом и в некоторых осуществлениях C<sub>6-9</sub> алканциклоалкандиилом. Примеры алканциклоалкандиильных групп включают 1,1,3,3-тетраметилциклогексан-1,5-диил и циклогексилметан-4,4'-диил.

"Алкенил" относится к группе, имеющей структуру -CR=CR<sub>2</sub>, где алкенильная группа представляет собой концевую группу, и связана с более крупной молекулой. В таких осуществлениях каждый R может быть выбран, например, из водорода и C<sub>1-3</sub>-алкила. В некоторых осуществлениях каждый R представляет собой водород и алкенильная группа имеет структуру -CH=CH<sub>2</sub>.

"Алкокси" относится к группе -OR, где R является алкилом, определенным в описании. Примеры алкоксигрупп включают метокси, этокси, н-пропокси, изопропокси и н-

бутоксиды. В некоторых осуществлениях алкоксигруппа является  $C_{1-8}$  алкокси,  $C_{1-6}$  алкокси,  $C_{1-4}$  алкокси и в некоторых осуществлениях  $C_{1-3}$  алкокси.

"Алкил" относится к монадиалу насыщенного, разветвленного или неразветвленного ациклического углеводородного группы, включающей, например, 1-20 атомов углерода, 1-10 атомов углерода, 1-6 атомов углерода, 1-4 атома углерода или 1-3 атома углерода. Следует иметь в виду, что разветвленный алкил имеет, как минимум, три атома углерода. В некоторых осуществлениях алкильная группа является  $C_{1-6}$  алкилом,  $C_{1-4}$  алкилом и в некоторых осуществлениях  $C_{1-3}$  алкилом. Примеры алкильных групп включают метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, трет-бутил, н-гексил, н-децил, тетрадецил и т.п. В некоторых осуществлениях алкильная группа является  $C_{1-6}$  алкилом,  $C_{1-4}$  алкилом и в некоторых осуществлениях  $C_{1-3}$  алкилом. Следует иметь в виду, что разветвленный алкил имеет, по меньшей мере, три атома углерода.

"Арил" относится к одновалентному ароматическому углеводородному радикалу, полученному удалением одного атома водорода от одного атома углерода исходной ароматической кольцевой системы. Арил включает 5- и 6-членные карбоциклические ароматические кольца, например бензол; бициклические кольцевые системы, в которых, по меньшей мере, одно кольцо является карбоциклическим и ароматическим, например, нафталин, индан и тетралин; и трициклические кольцевые системы, в которых, по меньшей мере, одно кольцо является карбоциклическим и ароматическим, например, флуорен. Арил включает полициклические системы, по меньшей мере, с одним карбоциклическим ароматическим кольцом, конденсированным, по крайней мере, с одним карбоциклическим ароматическим кольцом, циклоалкильным кольцом или гетероциклоалкильным кольцом. Например, арил включает 5- и 6-членные карбоциклические ароматические кольца, конденсированные с 5- или 7-членным гетероциклоалкильным кольцом, содержащим один или несколько гетероатомов, выбранных из N, O и S. Для таких конденсированных бициклических систем, в которых только один из циклов представляет собой карбоциклическое ароматическое кольцо, точка присоединения может быть в карбоциклическом ароматическом кольце или гетероциклоалкильном кольце. Примеры арильных групп включают группы, полученные из аценафтилена, ацефенантрилена, антрацена, азулена, бензола, хризена, коронена, флюорантена, флуорена, гексацена, гексафена, гексалена, ассим-индацена, симм-индацена, индана, индена, нафталина, октацена, октафена, окталена, овалена, пента-2,4-диена, пентацена, пенталена, пентафена, перилена, феналена, фенантрена, пизена, плеядена, пирена, пирантрена, рубицена, трифенилена, тринафталина и т.п. В некоторых осуществлениях арильная группа может иметь 6-20 атомов углерода и в некоторых осуществлениях 6-12 атомов углерода. Арил, однако, не включает или частично совпадает с гетероарилом, отдельно определенным в данном описании. Следовательно, полициклическая система, в которой одно или несколько карбоциклических ароматических колец конденсировано с гетероциклоалкильным ароматическим циклом, представляет собой гетероарил, а не арил, как определено в данном описании. В некоторых осуществлениях арильная группа является фенилом.

"Арилалкил" относится к ациклическому алкильному радикалу, в котором один из атомов водорода, связанных с атомом углерода, замещен арильной группой. Примеры арилалкильных групп включают бензил, 2-фенилэтан-1-ил, 2-фенилэтен-1-ил, нафтилметил, 2-нафтилэтан-1-ил, 2-нафтилен-1-ил, нафтобензил, 2-нафтофенилэтан-1-ил и т.п. Там, где предусмотрены конкретные алкильные фрагменты, используется номенклатура арилалканил, арилалкенил или арилалкинил. В некоторых осуществлениях

арилалкильная группа является  $C_{7-16}$  арилалкилом, например, алканильный алкенильный или алкинильный фрагмент арилалкильной группы является  $C_{1-6}$  и арильный фрагмент является  $C_{6-10}$ . В некоторых осуществлениях арилалкильная группа является  $C_{7-9}$  арилалкилом, где алкильная часть представляет собой  $C_{1-3}$  алкил, и арильная часть представляет собой фенил. В некоторых осуществлениях, арилалкильной группой является  $C_{7-16}$  арилалкилом,  $C_{7-14}$  арилалкилом,  $C_{7-12}$  арилалкилом,  $C_{7-10}$  арилалкилом,  $C_{7-8}$  арилалкилом и в некоторых осуществлениях бензилом.

"Циклоалкандиил" относится к бирадикалу насыщенной моноциклической или полициклической углеводородной группы. В некоторых осуществлениях циклоалкандиильная группа является  $C_{3-12}$  циклоалкандиилом,  $C_{3-8}$  циклоалкандиилом,  $C_{3-6}$  циклоалкандиилом и в некоторых осуществлениях  $C_{5-6}$  циклоалкандиилом. Примеры циклоалкандиильных групп включают циклогексан-1,4-диил, циклогексан-1,3-диил и циклогексан-1,2-диил.

"Циклоалкил" относится к насыщенной моноциклической или полициклической углеводородной монорадикальной группе. В некоторых осуществлениях циклоалкильная группа является  $C_{3-12}$  циклоалкилом,  $C_{3-8}$  циклоалкилом,  $C_{3-6}$  циклоалкилом и в некоторых осуществлениях  $C_{5-6}$  циклоалкилом.

"Гетероалкандиил" относится к алкандиильной группе, в которой один или несколько атомов углерода замещены гетероатомом, таким как N, O, S, или P. В некоторых осуществлениях гетероатом гетероалкандиила выбран из N и O.

"Гетероалканарендиил" относится к алканарендиильной группе, в которой один или несколько атомов углерода заменены на гетероатом, такой как N, O, S, или P. В некоторых осуществлениях гетероатом гетероалканарендиила выбран из N и O.

"Гетероциклоалкандиил" относится к циклоалкандиильной группе, в которой один или несколько атомов углерода замещены гетероатомом, таким как N, O, S, или P. В некоторых осуществлениях гетероциклоалкандиила гетероатом выбран из N и O.

"Полученный" относится к функциональной группе или фрагменту полученным по реакции с другой реакционноспособной функциональной группой или фрагментом. Например, фрагмент,  $-CH_2-CH_2-S-$  может быть получен по реакции алкенильной группы  $-CH=CH_2$  с тиольной группой  $-SH$ . Аналогичным образом, фрагмент  $-S-$  может быть получен по реакции  $-SH$  с группой, которая может вступать в реакцию с тиольными группами. В некоторых осуществлениях группа  $-R'$  получена по реакции группы  $-R$  с реакционноспособной группой. В некоторых осуществлениях фрагмент  $-R'$  получен по реакции соединения R с реакционноспособной группой.

Ядро серосодержащего форполимера или аддукта относится к фрагменту, образующего серосодержащий форполимер или аддукт без концевых функциональных групп. Например, ядром серосодержащего форполимера или аддукта, имеющего структуру:  $R^f-R-R^f$ , где каждый  $R^f$  представляет фрагмент, включающий концевую функциональную группу, является  $-R-$ .

Ядро диизоцианата относится к фрагменту, образующему диизоцианат без изоцианатных групп. Например, ядро диизоцианата, имеющего структуру  $O=C=N-R-N=C=O$ , представлено  $-R-$ .

"Акцептор Михаэля" относится к активированному алкену, такому как алкенильная группа смежная с электронно-акцепторной группой, такой как кетон, галоген, карбонил ( $-CO$ ), нитро ( $-NO_2$ ), нитрил ( $-CN$ ), алкоксикарбонил ( $-COOR$ ), фосфонат ( $-PO(OR)_2$ ),

трифторметил (-CF<sub>3</sub>), сульфонил (-SO<sub>2</sub>-), трифторметансульфонил (-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), или п-толуолсульфонил (-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, выбрана из винилкетона, винилсульфона, хинона, енамина, кетимина, оксазолидина и акрилата. В некоторых осуществлениях акцептор Михаэля или группа, являющаяся акцептором Михаэля не включает акрилаты. Другие примеры акцепторов Михаэля раскрыты в Mather et al., Prog. Polym. Sci. 2006, 31, 487-531, и включают акрилатные эфиры, акрилонитрил, акриламида, малеимиды, алкилметакрилаты, цианоакрилаты. Другие акцепторы Михаэля включают винилкетоны, α,β-ненасыщенные альдегиды, винилфосфонаты, акрилонитрил, винилпиридины, некоторые азосоединения, β-кетоацетилены и ацетиленовые эфиры. В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, получена из винилсульфона и имеет структуру формулы (1):

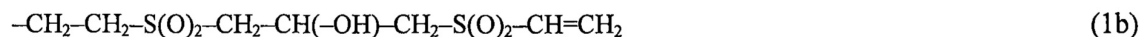


в которой R независимо выбран из водорода, фтора и C<sub>1-3</sub> алкила. В некоторых осуществлениях R является водородом. В некоторых осуществлениях акцептор Михаэля или группа, являющаяся акцептором Михаэля, не включает акрилаты. "Соединение, являющееся акцептором Михаэля" относится к соединению, включающему, по меньшей мере, один акцептор Михаэля. В некоторых осуществлениях соединение, являющееся акцептором Михаэля, представляет собой дивинилсульфон, и группа, являющаяся акцептором Михаэля, представляет собой винилсульфонил (-S(O)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>).

"Соединение, являющееся акцептором Михаэля" относится к соединению, включающему, по меньшей мере, один акцептор Михаэля. В некоторых осуществлениях соединение, являющееся акцептором Михаэля, представляет собой дивинилсульфон, и группа, являющаяся акцептором Михаэля, представляет собой винилсульфонил, например, (-S(O)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>). Другие примеры акцепторов Михаэля раскрыты в Mather et al., Prog. Polym. Sci. 2006, 31, 487-531, и включают акрилатные эфиры, акрилонитрил, акриламида, малеимиды, алкилметакрилаты, цианоакрилаты. Типы соединений, которые действуют как акцепторы Михаэля, включают виниловые кетоны, хиноны, нитроалкены, акрилонитрилы, акрилаты, метакрилаты, цианоакрилаты, акриламида, малеимиды, диалкилвинилсульфонат и винилсульфоны. Другие акцепторы Михаэля включают винилкетоны, α,β-ненасыщенные альдегиды, винилфосфонаты, акрилонитрил, винилпиридины, некоторые азосоединения, β-кетоацетилены и ацетиленовые эфиры. В некоторых осуществлениях соединение, являющееся акцептором Михаэля, представляет собой дивинилсульфон, и группа, являющаяся акцептором Михаэля, представляет собой винилсульфонил, т.е. -S(O)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>. В некоторых осуществлениях соединение, являющееся акцептором Михаэля, представляет собой бис(винилсульфонил) алканол, и группа, являющаяся акцептором Михаэля, представляет собой 1-(этиленсульфонил)-n-(винилсульфонил)алканол, т.е. -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>10</sup>-CH(OH)-R<sup>10</sup>-S(O)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, и в некоторых осуществлениях, 1-(этиленсульфонил)-3-(винилсульфонил)пропан-2-ол (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>).

Также хорошо известны соединения, являющиеся акцептором Михаэля, имеющие более чем одну группу, являющуюся акцептором Михаэля. Примеры включают диакрилаты, такие как этиленгликольдиакрилат и диэтиленгликольдиакрилат, диметакрилаты, такие как этиленгликольметакрилат и диэтиленгликольметакрилат, бисмалеимиды, такие как N,N'-(1,3-фенилен)дималеимид и 1,1'-(метилendi-4,1-фенилен)

бисмалеимид, винилсульфоны, такие как дивинилсульфон и 1,3-бис(винилсульфонил)-2-пропанол и т.д. В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, имеет структуру формулы (1a) или формулы (1b):

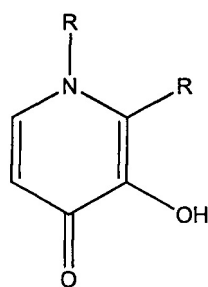


где каждый  $\text{R}^{10}$  независимо выбран из  $\text{C}_{1-3}$ -алкандиила.

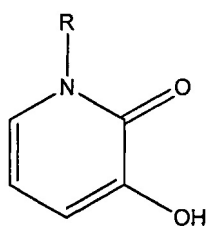
"Лиганд для металла" относится к иону или молекуле, которая связывается с атомом металла и потенциально другими атомами, с формированием координационного комплекса. Связь между металлом и атомами обычно включает перенос одной или нескольких электронных пар на металл и характер связи может быть ковалентным или ионным. Лиганды для металла, предлагаемые настоящим изобретением, способны образовывать координационные комплексы с авиакосмическими поверхностями, такими как поверхности алюминия и титана, которые могут быть окислены. В случае окисленных поверхностей лиганд для металла может образовывать координационный комплекс с металлом, таким как  $\text{Al}(\text{III})$  и атомами кислорода. Координационный комплекс может повысить адгезию покрытия или герметика с металлом или окисленной поверхностью металла.

Лиганды для металла могут быть включены в основную цепь форполимера. Такие реакционноспособные лиганды для металла могут быть коммерчески доступными или могут быть получены, включая соответствующие реакционноспособные группы заместителей, используя способы, известные специалистам в данной области техники. Примеры серосодержащих полимеров, включающих лиганды для металла, раскрыты в US 13/923903, поданной 21 июня 2013 г., и US 14/065554, поданной 29 октября 2013 года, каждая из которых включена полностью ссылкой.

Гидроксипиридины включают группы, такие как 3-гидрокси-4-пиридион и 3-гидрокси-2-пиридион, имеющие структуру формулы (3a) или формулы (3b), соответственно:



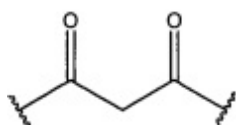
(3a)



(3b)

где R является органической группой, такой как алкильная группа. Лиганд для металла является производным гидроксипиридинона, включающим группу гидроксипиридинона и одну или более реакционноспособных функциональных групп, таких как концевые тиольные группы.

"Ацетилацетонатная группа" относится к группе структуры:

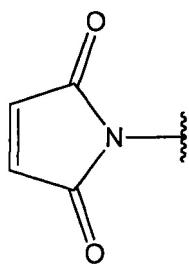


В некоторых осуществлениях ацетилацетонат относится к хелатирующему агенту металла, включающему ацетилацетонатный лиганд и одну или несколько

реакционноспособных функциональных групп. В некоторых осуществлениях одна или несколько реакционноспособных функциональных групп могут взаимодействовать с тиольной группой, таких как эпоксидная группа, алкенильная группа, группа, являющаяся акцептором Михаэля, или группа, включающая насыщенный атом углерода с замещаемой группой, которая хорошо подходит для нуклеофильного замещения, такая как, например, -Cl, -Br, -I, -OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (мезилат), -OSO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> (тозилат), и т.д.

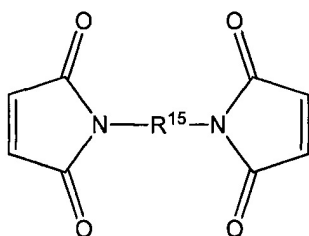
"Хиноны" относятся к соединениям, имеющим полностью сопряженную циклическую структуру диона, полученную из ароматических соединений превращением четного числа -CH= групп в -C(=O)- группы с необходимой перегруппировкой двойных связей. Примеры хинонов включают 1,2-бензохинон, 1,4-бензохинон, 1,4-нафтохинон и 9,10-антрахинон. Хинонная группа может быть лигандом для металла.

"Малеимид" относится к соединению, имеющему малеимидную группу:



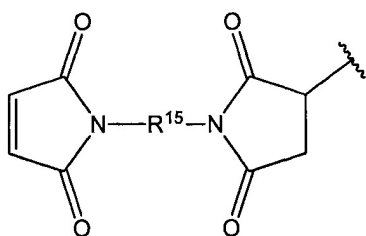
Бисмалеимид относится к соединению, имеющему две малеимидные группы, где две малеимидные группы связаны с атомами азота через линкер. Серосодержащие форполимеры с концевыми малеимидными группами описаны в US 14/065,499, поданной 29 октября 2013 года, которая включена полностью ссылкой.

Концевой бисмалеимидный фрагмент относится к фрагменту, имеющему концевую малеимидную группу. В некоторых осуществлениях концевую малеимидную группу получают из бисмалеимида, такого как соединение, имеющее структуру формулы (4a):



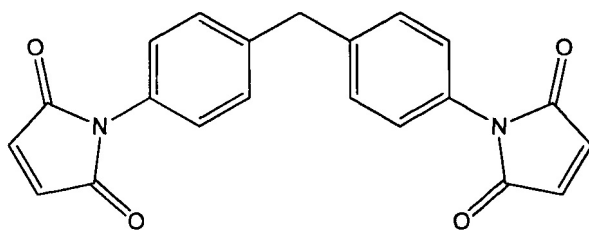
(4a)

где R<sup>15</sup> представляет собой двухвалентный органический радикал, и концевая группа имеет структуру формулы (4b):

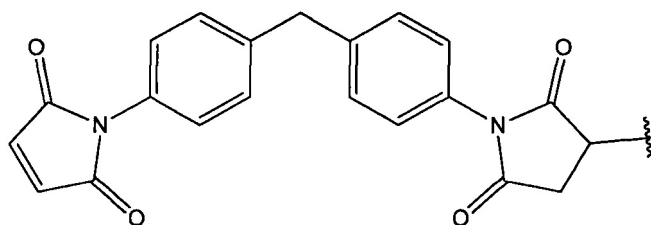


(4b)

и в описании называется группой 1-(4-(4-(3-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)бензил)фенил)-1H-пиррол-2,5-дионом. В некоторых осуществлениях концевую малеимидную группу получают из 1,1'-(метиленди-4,1-фенилен)бисмалеимида формулы (5a), также называемого как 1,1'-(метиленбис(4,1-фенилен)бис(1H-пиррол-2,5-дион) и концевая группа имеет структуру формулы (5b):



(5a)



(5b)

В некоторых осуществлениях малеимидная группа включает группу 1-(4-(4-(3-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)бензил)фенил)-1H-пиррол-2,5-диона. В некоторых осуществлениях все концевые малеимидные группы могут быть одинаковыми и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, некоторые из концевых малеимидных групп различны.

Другие примеры соединений, имеющих две или более малеимидных группы, включают этиленбисмалеимид; 1,6-бисмалеимидогексан; 2,4-дималеимидотолуол, N,N'-1,3-фенилендималеимид; 1,4-бис(малеимидо)бутан триметиленбисмалеимид; p,p'-дималеимидофенилметан; пентаметиленбисмалеимид-1H-пиррол-2,5-дион; 1,1'-(1,8-октандиил)бис-1H-пиррол-2,5-дион, 1,1'-(1,7-гептандиил)бис-4,4'-дитиобис(фенилмалеимид); метиленбис(N-карбамилмалеимид), 1,9-бис(малеимид)нонан; 1,1'-декан-1,10-диилбис(1H-пиррол-2,5-дион); О-фенилендиамин дималеимид, бис(N-малеимидометилловый) эфир; 1,5-бис(малеимид)-2-метилпентан; N,N'-1,4-фенилендималеимид; 1,1'-(2-метил-1,3-фенилен)бис(1H-пиррол-2,5-дион); смола Kerimid 601; тетраakis-(N-2-аминоэтилмалеимид); 1-(2,5-диметилфенил)пиррол-2,5-дион; SureCN331305, SureCN349749 или 1,1'-дифенил-4,4'-диилбис(1H-пиррол-2,5-дион).

"Бис(сульфонил)алканол" относится к соединению общей формулы  $R^8-S(O)_2-R^{10}-CH(OH)-R^{10}-S(O)_2-R^8$ , где каждый  $R^8$  представляет собой фрагмент, имеющий

реакционноспособную функциональную группу; и каждый  $R^{10}$  независимо выбран из  $C_{1-3}$  алкандиила. В некоторых осуществлениях каждый  $R^8$  включает концевую группу, реагирующую с тиольной группой, такую как, например, алкенильная группа, эпоксидная группа, группа, являющаяся акцептором Михаэля, или группа, включающую насыщенный атом углерода с замещаемой группой, которая хорошо подходит для нуклеофильного замещения, такая как, например, -Cl, -Br, -I, -OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (мезилат), -OSO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> (тозилат), и т.д. В некоторых осуществлениях бис(сульфонил)алканол может быть бис(винилсульфонил)алканолом, включающим концевые алкенильные группы. В некоторых осуществлениях бис(сульфонил)алканолом может быть бис(винилсульфонил)алканол, в котором  $R^8$  включает концевую алкенильную группу, такую как соединение, имеющее формулу  $CH_2=CH-S(O)_2-R^{10}-CH(OH)-R^{10}-S(O)_2-CH=CH_2$ . В некоторых осуществлениях бис(винилсульфонил)алканол является 1,3-бис(винилсульфонил)-2-пропанолом. В некоторых осуществлениях соединение, содержащее

бис(сульфонил)алканол, может быть получено по реакции бис(винилсульфонил)алканола с соединением, имеющим реакционноспособную концевую функциональную группу, и концевую группу, реагирующую с концевыми алкенильными группами бис(винилсульфонил)алканола, такими как тиольная группа или эпоксидная группа. В

5 таких осуществлениях бис(сульфонил)алканол может иметь структуру  $R^{8i}-CH_2-CH_2-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-CH_2-CH_2-R^{8i}$ , где каждый  $R^{8i}$  представляет собой фрагмент, полученный по реакции соединения с концевыми алкенильными группами бис(винилсульфонил)алканола.

10 В соответствии с использованием в описании «полимер» относится к олигомерам, гомополимерам и сополимерам, которые могут или не могут быть отверждены. Если не указано иное, молекулярная масса является среднечисловой молекулярной массой для полимерных материалов, обозначенной "Mn", определенной, например, с помощью

15 гель-проникающей хроматографии с использованием полистирольного стандарта способом известного уровня техники.

"Форполимеры" относятся к полимерам перед отверждением. В общем, форполимеры, полученные в настоящем изобретении являются жидкими при комнатной температуре. "Аддукты" могут относиться к форполимерам, которые функционализированы

20 реакционноспособной концевой группой; однако форполимеры могут также содержать концевую функциональную группу. Таким образом, термины форполимер и аддукт используются как взаимозаменяемые. Термин аддукт часто используется для обозначения форполимера, который является промежуточным продуктом в

последовательности реакций, используемой для получения форполимера.

"Политиоэфир" относится к соединению, включающему, по меньшей мере, две

25 тиоэфирных связи, то есть " $-CR_2-S-CR_2-$ " группы. В дополнение, по меньшей мере, к двум группам тиоэфир, политиоэфиры, по настоящему изобретению, могут включать, по меньшей мере, две группы ацетала и/или кетала, например, по меньшей мере, две  $-O-CR_2-O-$  группы, где каждый R независимо выбран из водорода,  $C_{1-6}$  алкила,  $C_{7-12}$  фенилалкила, замещенного  $C_{7-12}$  фенилалкила,  $C_{6-12}$  циклоалкилалкила, замещенного

30  $C_{6-12}$  циклоалкилалкила,  $C_{3-12}$  циклоалкила, замещенного  $C_{3-12}$  циклоалкила,  $C_{6-12}$  арила и замещенного  $C_{6-12}$  арила. В некоторых осуществлениях такие соединения являются форполимерами или аддуктами. Подходящие политиоэфиры раскрыты, например, в US 6,172,179, который полностью включен ссылкой.

35 "Замещенная" относится к группе, в которой один или несколько атомов водорода, каждый независимо, замещен одним и тем же или различными заместителем(ями). В некоторых осуществлениях заместитель выбран из галогена,  $-S(O)_2OH$ ,  $-S(O)_2$ ,  $-SH$ ,  $-SR$ , где R представляет  $C_{1-6}$  алкил,  $-COOH$ ,  $-NO_2$ ,  $-NR_2$ , где каждый R независимо выбран

40 из водорода и  $C_{1-3}$  алкила,  $-CN$ ,  $C=O$ ,  $C_{1-6}$  алкила,  $-CF_3$ ,  $-OH$ , фенила,  $C_{2-6}$  гетероалкила,  $C_{5-6}$  гетероарила,  $C_{1-6}$  алкокси и  $-COR$ , где R является  $C_{1-6}$  алкилом. В некоторых осуществлениях заместитель выбран из  $-OH$ ,  $-NH_2$ , и  $C_{1-3}$  алкила.

Обратимся теперь к некоторым осуществлениям композиций, включающих

45 серосодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, серосодержащие форполимеры с тиольными концевыми группами и фосфинные катализаторы и способам применения таких композиций. Раскрытые осуществления не предназначены для ограничения объема притязаний формулы изобретения. Наоборот, формула изобретения предназначена для охвата всех

альтернатив, модификаций и эквивалентов.

Композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, включают серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами и фосфинный катализатор. В некоторых осуществлениях фосфинный катализатор включает фосфинный катализатор с контролируемым высвобождением. Соединение, имеющее, по меньшей мере, две концевые группы, реагирующие с группами, являющимися акцептором Михаэля, включает серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами, такое как форполимер политиоэфира с концевыми тиольными группами. Соединение, имеющее, по меньшей мере, две группы, являющиеся акцепторами Михаэля, включает серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, такой как форполимер политиоэфира с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля. В некоторых осуществлениях, по меньшей мере, одно соединение с концевыми группами, реагирующими с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, и соединение, имеющее, по меньшей мере, две группы, являющиеся акцептором Михаэля, включает форполимер политиоэфира.

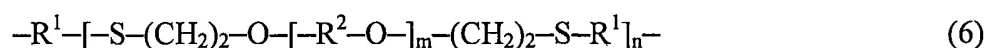
Реакции присоединения по Михаэлю могут быть использованы разными способами для получения отверждаемых композиций. Например, отверждаемые композиции, полученные по настоящему изобретению могут включать (а) серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами и серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля; (b) серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами, политиол с низкой молекулярной массой и серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля; или (с) серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами, серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, и соединение с низкой молекулярной массой, имеющее, по меньшей мере, две группы, являющиеся акцептором Михаэля; и (d) серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами, политиол с низкой молекулярной массой, серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, и соединение с низкой молекулярной массой, имеющее, по меньшей мере, две группы, являющиеся акцептором Михаэля.

Серосодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, и серосодержащие полимеры с концевыми тиольными группами могут быть получены из политиоэфиров, полисульфидов, серосодержащих полиформалей или их комбинации.

В некоторых осуществлениях политиолы с низкой молекулярной массой и соединения - акцепторы Михаэля с низкой молекулярной массой имеют среднюю молекулярную массу менее около 400 Дальтон и в некоторых осуществлениях менее около 1000 Дальтон.

Подходящие серосодержащие форполимеры с концевыми тиольными группами включают политиоэфиры с концевыми тиольными группами, полисульфиды с концевыми тиольными группами, серосодержащие полиформали с концевыми тиольными группами и их комбинации.

В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами включает политиоэфир с концевыми тиольными группами, включающий основную цепь со структурой формулы (6):



в которой, каждый  $R^1$  независимо выбран из  $C_{2-10}$  н-алкандиильной группы,  $C_{3-6}$  разветвленной алкандиильной группы,  $C_{6-8}$  циклоалкандиильной группы,  $C_{6-10}$  алканциклоалкандиильной группы, гетероциклической группы, группы  $-[(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r$ , в которой каждый  $R^3$  выбран из водорода и метила;

каждый  $R^2$  независимо выбран из  $C_{2-10}$  н-алкандиильной группы,  $C_{3-6}$  разветвленной алкандиильной группы,  $C_{6-8}$  циклоалкандиильной группы,  $C_{6-14}$  алканциклоалкандиильной группы, гетероциклической группы и  $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r$  группы;

каждый X независимо выбран из O, S и -NH-, -N(-CH<sub>3</sub>)-;

m находится в диапазоне 0-50;

n является целым числом 1-60;

p является целым числом 2-6;

q является целым числом 1-5; и

r является целым числом 2-10.

[059] В некоторых осуществлениях форполимера формулы (6)  $R^1$  представляет  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ , где каждый X независимо выбран из -O- и -S-. В некоторых осуществлениях, где  $R^1$  представляет  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ , каждый X является -O- и в некоторых осуществлениях каждый X является -S-.

В некоторых осуществлениях форполимера формулы (6),  $R^1$  представляет  $-(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r$ , где каждый X независимо выбран из -O- и -S-. В некоторых осуществлениях, где  $R^1$  представляет  $-(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r$ , каждый X является -O- и в некоторых осуществлениях каждый X является -S-.

В некоторых осуществлениях  $R^1$  в формуле (6) является  $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r$ , где r равен 2, X является O, q равно 2, r равно 2,  $R^2$  является этандиолом, m равно 2 и n равно 9.

В некоторых осуществлениях формулы (6), каждый  $R^1$  является производным димеркаптодиоксаоктана (DMDO) и в некоторых осуществлениях каждый  $R^1$  является производным димеркаптодиэтилсульфида (DMDS).

В некоторых осуществлениях формулы (6), каждый m независимо является целым числом 1-3. В некоторых осуществлениях, каждый m один и тот же и равен 1, 2, и в некоторых осуществлениях 3.

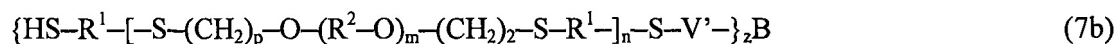
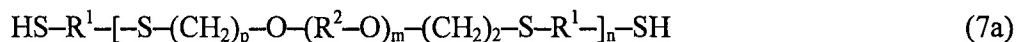
В некоторых осуществлениях формулы (6), n представляет собой целое число 1-30, целое число 1-20, целое число 1-10 и в некоторых осуществлениях целое число 1-5. Кроме того, в некоторых осуществлениях n может быть любым целым числом от 1 до 60.

В некоторых осуществлениях формулы (6), каждый p независимо выбран из 2, 3, 4, 5 и 6. В некоторых осуществлениях каждый p один и тот же и равен 2, 3, 4, 5 или 6.

В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами включает форполимер политиоэфира с концевыми тиольными группами. Примеры форполимеров политиоэфиров с концевыми тиольными группами раскрыты, например, в US 6,172,179. В некоторых осуществлениях аддукт политиоэфира с тиольной функциональной группой включает Permapol<sup>®</sup> P3.1E, поставляемый PRC-DeSoto

International Inc., Sylmar, CA.

В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами включает форполимер политиоэфира с концевыми тиольными группами, выбранный из форполимера политиоэфира с концевыми тиольными группами формулы (7a), форполимер политиоэфира с концевыми тиольными группами формулы (7b), и их комбинацию:



в которой,  $\text{R}^1$  независимо выбран из  $\text{C}_{2-10}$  алкандиила,  $\text{C}_{6-8}$  циклоалкандиила,  $\text{C}_{6-14}$  алканциклоалкандиила,  $\text{C}_{5-8}$  гетероциклоалкандиила и  $\text{--}[(\text{--CHR}^3\text{--})_s\text{--X--}]_q\text{--}(\text{--CHR}^3\text{--})_r\text{--}$ ,

где

s является целым числом 2-6;

q является целым числом 1-5;

r является целым числом 2-10;

каждый  $\text{R}^3$  независимо выбран из водорода и метила; и

каждый X независимо выбран из -O-, -S-, -NR- и -N(-CH<sub>3</sub>)-;

каждый  $\text{R}^2$  независимо выбран из  $\text{C}_{1-10}$  алкандиила,  $\text{C}_{6-8}$  циклоалкандиила,  $\text{C}_{6-14}$  алканциклоалкандиила и  $\text{--}[(\text{--CHR}^3\text{--})_s\text{--X--}]_q\text{--}(\text{--CHR}^3\text{--})_r\text{--}$ , где s, q, r,  $\text{R}^3$  и X имеют значения,

определенные для  $\text{R}^1$ ;

m является целым числом 0-50;

n является целым числом 1-60; и

p является целым числом 2-6.

B представляет собой ядро z-валентного, полифункционализирующего агента B(-V)<sub>z</sub>, в котором,

z является целым числом 3-6; и

каждый V представляет собой фрагмент, включающий концевую группу, реагирующую с тиольной группой; и

каждый -V- получен по реакции -V с тиолом.

В некоторых осуществлениях в формуле (7a) и формуле (7b),  $\text{R}^1$  представляет  $\text{--}[(\text{--CH}_2\text{--})_p\text{--X--}]_q\text{--}(\text{CH}_2)_r\text{--}$ , где p равен 2, X является O, q равно 2, r равно 2,  $\text{R}^2$  является этандиолом, m равно 2 и n равно 9.

В некоторых осуществлениях в формуле (7a) и формуле (7b)  $\text{R}^1$  выбран из  $\text{C}_{2-6}$  алкандиила и  $\text{--}[(\text{CHR}^3)_s\text{--X--}]_q\text{--}(\text{CHR}^3)_r\text{--}$ .

В некоторых осуществлениях в формуле (7a) и формуле (7b)  $\text{R}^1$  является  $\text{--}[(\text{CHR}^3)_s\text{--X--}]_q\text{--}(\text{CHR}^3)_r\text{--}$  и в некоторых осуществлениях X является -O-, и в некоторых осуществлениях X является -S-.

В некоторых осуществлениях в формуле (7a) и формуле (7b), где  $\text{R}^1$   $\text{--}[(\text{CHR}^3)_s\text{--X--}]_q\text{--}(\text{CHR}^3)_r\text{--}$ , p равен 2, r равен 2, q равен 1 и X является -S-; в некоторых осуществлениях, где p равен 2, q равен 2, r равен 2 и X является -O-; и в некоторых осуществлениях p

равен 2, r равен 2, q равен 1 и X является -O-.

В некоторых осуществлениях формулы (7a и формулы (7b), где  $R^1$   $[-(CHR^3)_s-X]_q-$   $(CHR^3)_r$ , каждый  $R^3$  представляет собой водород и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, один  $R^3$  представляет собой метил.

В некоторых осуществлениях формулы (7a) и формулы (7b) все  $R^1$  одинаковые, и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, один  $R^1$  другим.

Различные способы могут быть использованы для получения политиоэфиров с тиольными концевыми группами формулы (7a) и формулы (7b). Примеры подходящих политиоэфиров с тиольными концевыми группами и способы их получения, описаны в US 6,172,179 от колонки 2, строка 29 до колонки. 4, строка 22; от колонки 6, строка 39 до колонки 10, строка 50; и от колонки 11, строка 65 до колонки. 12, строка 22, цитированные части которого включены ссылкой. Такие политиоэфиры с тиольными концевыми группами могут быть дифункциональными, то есть, линейными полимерами, имеющими две концевые тиольные группы, или полифункциональными, то есть, разветвленными полимерами, имеющими три или более концевых тиольных групп. Приемлемые политиоэфиры с тиольными концевыми группами являются коммерчески доступными, например, Permapol<sup>®</sup> P3.1E, производства PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

Серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами может включать смесь различных серосодержащих форполимеров с концевыми тиольными группами и серосодержащие форполимеры с концевыми тиольными группами могут иметь одинаковую или различную функциональность. В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами имеет среднюю функциональность 2-6, 2-4, 2-3 и в некоторых осуществлениях 2,05-2,5. Например, серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами может быть выбран из дифункционального серосодержащего форполимера с концевыми тиольными группами, трифункционального серосодержащего форполимера с концевыми тиольными группами и их комбинации.

В некоторых осуществлениях политиоэфир с концевыми тиольными группами может быть получен взаимодействием политиола и диена, такого как дивиниловый эфир, и соответствующих количеств реагентов, используемых для получения политиоэфиров с концевыми тиольными группами, выбранных для получения тиольных концевых групп. Таким образом, в некоторых случаях (n или >n, например, n+1) молей политиола, такого как дитиол или смесь, по меньшей мере, двух различных дитиолов и около 0,05-1 моля, например, 0,1-0,8 моля полифункционализирующего агента могут быть приведены во взаимодействие с (n) молями диена, такого как дивиниловый эфир, или смеси, по меньшей мере, двух различных диенов, таких как дивиниловый эфир. В некоторых осуществлениях полифункционализирующий агент присутствует в реакционной смеси в количестве, достаточном для получения политиоэфира с концевыми тиольными группами, имеющего среднюю функциональность 2,05-3, например, 2,1-2,8.

Реакцию, используемую для получения форполимера политиоэфира с концевыми тиольными группами можно катализировать свободнорадикальным катализатором. Подходящие свободнорадикальные катализаторы включают азо соединения, например, азобиснитрильные соединения, такие как азобис(изобутиронитрил) (AIBN); органические пероксиды, такие как бензоилпероксид и трет-бутилпероксид; и неорганические пероксиды, такие как пероксид водорода. Реакцию также можно проводить облучением

ультрафиолетовым светом в присутствии или без радикального инициатора/ фотосенсибилизатора. Также могут быть использованы методы ионного катализа, с использованием неорганических или органических оснований, например, триэтиламина.

Подходящие форполимеры политиоэфиров с концевыми тиольными группами могут быть получены по реакции дивинилового эфира или смеси дивиниловых эфиров с избытком дитиола или смесей дитиолов. Таким образом, в некоторых осуществлениях политиоэфир с концевыми тиольными группами включает продукт реакции реагентов, включающий:

(а) дитиол формулы (8):



в которой,

$\text{R}^1$  выбран из  $\text{C}_{2-6}$  алкандиила,  $\text{C}_{6-8}$  циклоалкандиила,  $\text{C}_{6-10}$  алканциклоалкандиила,  $\text{C}_{5-8}$  гетероциклоалкандиила и  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ ; в которой,

каждый  $\text{R}^3$  независимо выбран из водорода и метила;

каждый X независимо выбран из -O-, -S-, -NH-, -NR- и -N(-CH<sub>3</sub>)-;

s является целым числом 2-6;

q является целым числом 1-5; и

r является целым числом 2-10; и

(b) дивиниловый эфир формулы (9):



в которой,

каждый  $\text{R}^2$  независимо выбран из  $\text{C}_{1-10}$  алкандиила,  $\text{C}_{6-8}$  циклоалкандиила,  $\text{C}_{6-14}$  алканциклоалкандиила и  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ , в которой s, q, r,  $\text{R}^3$  и X имеют значения, определенные выше;

m является целым числом 0-50;

n является целым числом 1-60; и

p является целым числом 2-6.

и в некоторых осуществлениях, реагенты могут включать (с) полифункциональные соединения, такие как полифункциональное соединение  $\text{B(-V)}_z$ , где B, -V и z определены выше.

В некоторых осуществлениях дитиолы, пригодные для использования при получении политиоэфиров с концевыми тиольными группами включают соединения формулы (8), другие дитиолы, раскрытые в описании, или комбинации дитиолов, раскрытые в описании. В некоторых осуществлениях дитиол имеет структуру формулы (8):



в которой,

$\text{R}^1$  выбран из  $\text{C}_{2-6}$  алкандиила,  $\text{C}_{6-8}$  циклоалкандиила,  $\text{C}_{6-10}$  алканциклоалкандиила,  $\text{C}_{5-8}$  гетероциклоалкандиила и  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ ; в которой,

каждый  $\text{R}^3$  независимо выбран из водорода и метила;

каждый X независимо выбран из -O-, -S-, -NH-, -NR- и -N(-CH<sub>3</sub>)-;

s является целым числом 2-6;

q является целым числом 1-5; и

г является целым числом 2-10

В некоторых осуществлениях дитиола формулы (8)  $R^1$  является  $[-(CHR^3)_s-X]_q-$   
 5  $(CHR^3)_r-$ .

В некоторых осуществлениях дитиола формулы (8), X выбран из -O- и -S-, и, таким образом,  $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$  в формуле (8) является  $[-(CHR^3)_s-O]_q-(CHR^3)_r-$  или  $[-(CHR^3)_s-S]_q-(CHR^3)_r-$ . В некоторых осуществлениях, p и г равны, например, когда p  
 10 и г оба равны двум.

В некоторых осуществлениях дитиола формулы (8),  $R^1$  выбран из  $C_{2-6}$  алкандиола и  $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ .

В некоторых осуществлениях дитиола формулы (8),  $R^1$  является  $[-(CHR^3)_s-X]_q-$   
 15  $(CHR^3)_r-$  и в некоторых осуществлениях X является -O-, и в некоторых осуществлениях X является -S-.

В некоторых осуществлениях, где  $R^1$  является  $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , s равен 2, r  
 20 равен 2, q равен 1, и X является -S-; В некоторых осуществлениях, где s равен 2, q равен 2 и г равен 2 и X является -O-; и в некоторых осуществлениях s равен 2, r равен 2, q равен 1 и X является -O-.

В некоторых осуществлениях, где  $R^1$  означает  $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , каждый  $R^3$   
 25 является водородом и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, один  $R^3$  является метилом.

В некоторых осуществлениях формулы (8), каждый  $R^1$  является производным димеркаптодиоксаоктана (DMDO) и в некоторых осуществлениях изобретения каждый  
 30  $R^1$  является производным димеркаптодиэтилсульфида (DMDS).

В некоторых осуществлениях формулы (8) каждый m независимо является целым числом 1-3. В некоторых осуществлениях, каждый m один и тот же и равен 1, 2, и в некоторых осуществлениях 3.

В некоторых осуществлениях формулы (8) n является целым числом 1-30, целым  
 35 числом 1-20, целым числом 1-10 и в некоторых осуществлениях целым числом 1-5. Кроме того, в некоторых осуществлениях n может быть любым целым числом 1-60.

В некоторых осуществлениях формулы (8) каждый p независимо выбран из 2, 3, 4, 5 и 6. В некоторых осуществлениях каждый p один и тот же и равен 2, 3, 4, 5, или 6.

Примеры подходящих дитиолов включают, например, 1,2-этандитиол, 1,2-пропандитиол, 1,3-пропандитиол, 1,3-бутандитиол, 1,4-бутандитиол, 2,3-бутандитиол,  
 40 1,3-пентандитиол, 1,5-пентандитиол, 1,6-гександитиол, 1,3-димеркапто-3-метилбутан, дипентендимеркаптан, этилциклогексилдитиол (ECHDT), димеркаптодиэтилсульфид, димеркаптодиэтилсульфид, метил-замещенный димеркаптодиэтилсульфид, диметил-замещенный димеркаптодиэтилсульфид, димеркаптодиоксаоктан, 1,5-димеркапто-3-оксапентан и комбинацию вышеуказанных веществ. Дитиол может иметь одну или  
 45 несколько боковых групп, выбранных из низшей (например,  $C_{1-6}$ ) алкильной группы, низшей алкокси-группы и гидроксильной группы. Подходящие боковые алкильные группы включают, например,  $C_{1-6}$  линейный алкил,  $C_{3-6}$  разветвленный алкил,

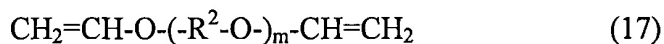
циклопентил и циклогексил.

Другие примеры подходящих дитиолов включают димеркаптодиэтилсульфид (DMDS) (в формуле (8),  $R^1$  является  $-[(-CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$ , в которой s равен 2, r равен 2, q равен

1 и X является -S-); димеркаптодиоксаоктан (DMDO) (в формуле (16)  $R^1$  является  $-[(-CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$ , в которой s равен 2, q равен 2, r равен 2 и X является -O-); и 1,5-

димеркапто-3-оксапентан (в формуле (16)  $R^1$  является  $-[(-CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$ , в которой s равен 2, r равен 2, q равен 1 и X является -O-). Также можно использовать дитиолы, которые включают и гетероатом в основной углеродной цепи и боковые алкильные группы, такие как метильные группы. Такие соединения включают, например, метил-замещенные DMDS, такие как  $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$ ,  $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$  и диметил-замещенные DMDS, такие как  $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH(CH_3)CH_2-SH$  и  $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$ .

Подходящие для приготовления политиоэфиров дивиниловые эфиры включают, например, дивиниловые эфиры формулы (9):



где  $R^2$  в формуле (9) выбран из  $C_{2-6}$  n-алкандиильной группы,  $C_{3-6}$  разветвленной алкандиильной группы,  $C_{6-8}$  циклоалкандиильной группы,  $C_{6-10}$  алканциклоалкандиильной группы и  $-[(-CH_2)_s-O]_q-(CH_2)_r-$ , в которой s является целым числом 2-6, q является целым числом 1-5, и r является целым числом 2-10. В некоторых осуществлениях дивинилового эфира формулы (9),  $R^2$  является  $C_{2-6}$  n-алкандиильной группой,  $C_{3-6}$  разветвленной алкандиильной группой,  $C_{6-8}$  циклоалкандиильной группой,  $C_{6-10}$  алканциклоалкандиильной группой и в некоторых осуществлениях  $-[(-CH_2)_s-O]_q-(CH_2)_r-$ .

Подходящие дивиниловые эфиры включают, например, соединения, имеющие, по меньшей мере, одну оксиалкандиильную группу, например, 1-4 оксиалкандиильную группу, то есть соединения, в которых m в формуле (9) является целым числом в диапазоне 1-4. В некоторых осуществлениях m в формуле (9) является целым числом в диапазоне 2-4. Также можно использовать коммерчески доступные смеси дивиниловых эфиров, которые характеризуются нецелым средним значением числа оксиалкандиильных звеньев на молекулу. Таким образом, m в формуле (9) может также принимать значения рациональных чисел в диапазоне 0-10,0, например, 1,0-10,0, 1,0-4,0 или 2,0-4,0.

Примеры подходящих виниловых эфиров включают дивиниловый эфир, дивиниловый эфир этиленгликоля (EG-DVE) ( $R^2$  в формуле (9) является этандиилом и m равен 1), дивиниловый эфир бутандиола (BD-DVE) ( $R^2$  в формуле (9) является бутандиилом и m равен 1), дивиниловый эфир гександиола (HD-DVE) ( $R^2$  в формуле (9) является гександиилом и m равен 1), дивиниловый эфир диэтиленгликоля (DEG-DVE) ( $R^2$  в формуле (9) является этандиилом и m равен 2) дивиниловый эфир триэтиленгликоля ( $R^2$  в формуле (9) является этандиилом и m равен 3), дивиниловый эфир тетраэтиленгликоля ( $R^2$  в формуле (9) является этандиилом и m равен 4), дивиниловый эфир циклогександиметанола, дивиниловый эфир политетрагидрофурила; мономеры

тривиниловых эфиров, такие как тривиниловый эфир триметилпропана; мономеры тетрафункциональных эфиров, такие как тетравиниловый эфир пентаэритрита; и комбинации двух или более мономеров эфиров, таких как поливиниловые эфиры. Поливиниловый эфир может иметь одну или несколько боковых групп, выбранных из алкильных групп, гидроксильных групп, алкокси-групп и амино-групп.

В некоторых осуществлениях дивиниловые эфиры, в которых  $R^2$  в формуле (9) является  $C_{3-6}$  разветвленным алкандиилом, могут быть получены взаимодействием полигидрокси соединения с ацетиленом. Примеры дивиниловых эфиров этого типа включают соединения, в которых  $R^2$  в формуле (9) является алкил-замещенной метандиильной группой, такой как  $-CH(CH_3)-$ , для которых  $R^2$  в формуле (9) является этандиилом и  $m$  равен 3 или алкилзамещенным этандиилом.

Другие подходящие дивиниловые эфиры включают соединения, в которых  $R^2$  в формуле (9) является политетрагидрофурилом (поли-ТГФ) или полиоксисалкандиилом, такими как те, которые имеют в среднем около 3 мономерных звеньев.

Могут быть использованы два или более типов мономеров поливинилового эфира формулы (9). Таким образом, в некоторых осуществлениях два дитиола формулы (8) и один мономер поливинилового эфира формулы (9), один дитиол формулы (8) и два мономера поливинилового эфира формулы (9), два дитиола формулы (8) и два мономера дивинилового эфира формулы (9), и более двух соединений одной или обеих формул (8) и (9), могут быть использованы для получения различных политиоэфиров с концевыми тиольными группами.

В некоторых осуществлениях мономер поливинилового эфира включает от 20 до менее 50 мольных процентов реагентов, используемых для получения политиоэфира с концевыми тиольными группами, и в некоторых осуществлениях от 30 до менее 50 мольных процентов.

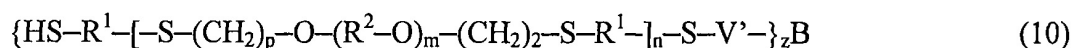
В некоторых осуществлениях настоящего изобретения относительные количества дитиолов и дивиниловых эфиров выбраны для получения политиоэфиров, имеющих концевые тиольные группы. Таким образом, дитиол формулы (8) или смесь, по меньшей мере, двух различных дитиолов формулы (8) могут быть приведены во взаимодействие с дивиниловым эфиром формулы (9) или смесь, по меньшей мере, двух различных дивиниловых эфиров формулы (9) в относительных количествах, таких что мольное отношение тиольных групп к алкенильным группам составляло более 1:1, например, 1,1-2,0:1,0.

Реакцию между дитиолами и дивиниловыми эфирами и/или политиолами и поливиниловыми эфирами можно катализировать свободнорадикальным катализатором. Подходящие свободнорадикальные катализаторы включают, например, азосоединения, например азобиснитрилы, такие как азо-бис(изобутиронитрил) (AIBN); органические пероксиды, такие как бензоилпероксид и трет-бутилпероксид; и неорганические пероксиды, такие как пероксид водорода. Катализатор может представлять собой свободно-радикальный катализатор, ионный катализатор, или ультрафиолетовое излучение. В некоторых осуществлениях катализатор не включает кислых или основных соединений и не дает кислых или основных соединений при разложении. Примеры свободнорадикальных катализаторов включают катализатор азо-типа, такие как Vazo<sup>®</sup>-57 (Du Pont), Vazo<sup>®</sup>-64 (Du Pont), Vazo<sup>®</sup>-67 (Du Pont), V-70<sup>®</sup> (WAKO Specialty Chemicals) и V-65B<sup>®</sup> (WAKO Specialty Chemicals). Примерами других свободнорадикальных катализаторов являются алкилпероксиды, такие как трет-

бутилпероксид. Реакцию также можно осуществить облучением ультрафиолетовым светом или без катионного фотоинициирующего фрагмента.

Политиоэфиры с концевыми тиольными группами могут быть получены объединением, по меньшей мере, одного дитиола формулы (8) и, по меньшей мере, одного дивинилового эфира формулы (9) с последующим добавлением соответствующего катализатора, и проведением реакции при температуре 30-120°C, например, 70-90°C в течение 2-24 часов, например, 2-6 часов.

В соответствии с данным раскрытием, политиоэфиры с тиольными концевыми группами могут включать полифункциональный политиоэфир с тиольными концевыми группами, т.е. могут иметь среднюю функциональность более 2,0. Подходящие полифункциональные политиоэфиры с концевыми тиольными группами включают, например, те, которые имеют структуру формулы (10):



в которой z имеет среднее значение более 2,0 и в некоторых осуществлениях значение между 2 и 3, значение 2-4 и значение 3-6, и в некоторых осуществлениях является целым числом 3-6.

Полифункционализирующие агенты, пригодные для использования при получении таких полифункциональных полимеров с концевыми тиольными группами, включают трифункционализирующие агенты, то есть соединения, где z равен 3. Подходящие трифункционализирующие агенты включают, например, триаллилцианурат (ТАС), 1,2,3-пропантретиол, изоциануратсодержащие тритиолы и их комбинации, как раскрыто в US 2010/0010133 в параграфах [0102]-[0105], цитированная часть которой включена ссылкой, и изоцианураты, как раскрыто, например, в US 2011/0319559, которая полностью включена ссылкой. Другие пригодные полифункционализирующие агенты включают тривиниловый эфир триметилпропана и политиолы, описанные в US 4,366,307. 4609762; и 5225472, каждый из которых полностью включен ссылкой. Также могут быть использованы смеси полифункционализирующих агентов. В результате политиоэфиры могут иметь широкий диапазон средней функциональности. Например, трифункционализирующие агенты могут обеспечить средние функциональности 2,05-3,0, например 2,1-2,6. Более широкие диапазоны средней функциональности могут быть достигнуты при использовании тетрафункциональных или полифункционализирующих агентов с более высоким числом функциональных групп. Функциональность также может быть определена с помощью таких факторов, как стехиометрия, что понятно специалистам в данной области.

Полисульфиды относятся к форполимерам, которые содержат одну или более сульфидных связей, т.е.  $-S_x-$  связей, где x равно 2-4, в основной цепи полимера и/или в боковых позициях цепи форполимера. В некоторых осуществлениях полисульфидный форполимер будет иметь две или более связей сера-сера. Подходящие полисульфиды коммерчески поставляются, например, Akzo Nobel и Toray Fine Chemicals под названиями Thiokpl-LP и Thioplast<sup>®</sup>. Thioplast<sup>®</sup> продукты доступны в широком диапазоне молекулярных масс, например, от менее 1100 до более 8000, с молекулярной массой являющейся средней молекулярной массой в граммах на моль. В некоторых случаях, полисульфид имеет среднечисловую молекулярную массу 1000-4000 Дальтон. Примеры подходящих полисульфидов раскрыты, например, в US 4,623,711.

Форполимеры серосодержащего полиформала с концевыми тиольными группами, используемые в авиакосмических применениях герметиков, раскрыты, например, в US 2012/0234205 и в US 2012/0238707, каждая из которых полностью включена ссылкой.

В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами включает серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами, содержащий лиганд для металла, в котором лиганд для металла включен в основную цепь форполимера. Серосодержащие форполимеры, содержащие лиганд для металла, раскрыты в US 14/065554, поданной 29 октября 2013 г., US. 13/923903, поданной 21 июня 2013 года, и US 13/923941, поданной 21 июня 2013 года, каждая из которых полностью включена ссылкой.

Серосодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, имеют, по меньшей мере, две концевые ненасыщенные группы, которые активизируются для присоединения по Михаэлю, такие как активированные ненасыщенные группы, которые служат в качестве акцепторов в присоединении по Михаэлю.

Серосодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включают, по меньшей мере, две концевые группы, являющиеся акцептором Михаэля. В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, может быть дифункциональным и в некоторых осуществлениях может иметь функциональность более 2, например, 3, 4, 5, или 6. Серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, может включать смесь серосодержащих форполимеров с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, с различной функциональностью, характеризующиеся средней функциональностью 2,05-6, 2,1-4, 2,1-3, 2,2-2,8 и в некоторых осуществлениях 2,4-2,6. Серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, имеет, по меньшей мере, две концевые группы, являющиеся акцептором Михаэля, и в некоторых осуществлениях имеет две группы, являющиеся акцептором Михаэля, 3, 4, 5 или 6 групп, являющихся акцептором Михаэля. Серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, может включать комбинацию аддуктов, имеющих различное число концевых групп, являющихся акцептором Михаэля, характеризующийся, например, средней функциональностью по акцепторам Михаэля 2,05-6, 2,1-4, 2,1-3, 2,2-2,8 и в некоторых осуществлениях 2,4-2,6.

Подходящие серосодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включают политиоэфиры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, полисульфиды с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, серосодержащие полиформали с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, и их комбинации. Например, любой из политиоэфиров, полисульфидов и серосодержащих полиформалей, пригодных для использования в качестве серосодержащих форполимеров с концевыми тиольными группами, также могут быть также использованы в основной цепи для серосодержащего форполимера с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля.

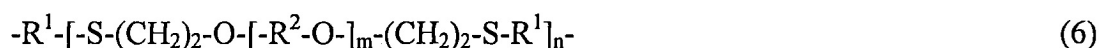
Серосодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, пригодные для использования в аэрокосмических применениях герметиков, раскрыты, например, в US 13/923,941, поданной 21 июня 2013 года, US 14/065499, поданной 29 октября 2013 и US 13/923941, каждая из которых полностью включена ссылкой.

В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включает политиоэфир с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля.

В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми группами,

являющимися акцептором Михаэля, включает политиоэфир с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включающий:

(а) основную цепь, включающую структуру формулы (6):



в которой (i) каждый  $R^1$  независимо выбран из  $C_{2-10}$  н-алкандиильной группы,  $C_{3-6}$  разветвленной алкандиильной группы,  $C_{6-8}$  циклоалкандиильной группы,  $C_{6-10}$  алканциклоалкандиильной группы, гетероциклической группы,  $-[(-CHR^3-)_p-X]_q$   $(CHR^3)_r$ -группы, в которой каждый  $R^3$  независимо выбран из водорода и метила; (ii) каждый  $R^2$  независимо выбран из  $C_{2-10}$  н-алкандиильной группы,  $C_{3-6}$  разветвленной алкандиильной группы,  $C_{6-8}$  циклоалкандиильной группы,  $C_{6-14}$  алканциклоалкандиильной группы, гетероциклической группы и  $-[(-CH_2-)_p-X]_q(CH_2)_r$ -группы; (iii), каждый X независимо выбран из O, S и  $-NR^6$ - группы, в которой  $R^6$  выбран из H и металльной группы; (iv) m находится в диапазоне 0-50; (v) m является целым числом 1-60; (vi) p является целым числом 2-6; (vii) q является целым числом 1-5; и (viii) r является целым числом 2-10; и

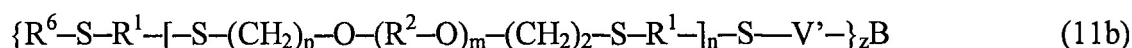
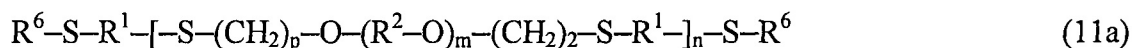
(b) по меньшей мере, две концевые группы, являющиеся акцептором Михаэля.

В некоторых осуществлениях соединения формулы (6)  $R^1$  является  $-[(-CHR^3-)_p-X]_q$   $(CHR^3)_r$ -, в которой каждый X независимо выбран из -O- и -S-. В некоторых осуществлениях, где  $R^1$  является  $-[(-CHR^3-)_p-X]_q(CH_2)_r$ -, каждый X является -O- и в некоторых осуществлениях каждый X является -S-.

В некоторых осуществлениях соединения формулы (6)  $R^1$  является  $-[(-CH_2-)_p-X]_q$   $(CH_2)_r$ -, где каждый X независимо выбран из -O- и -S-. В некоторых осуществлениях, где  $R^1$  является  $-[(-CH_2-)_p-X]_q(CH_2)_r$ -, каждый X является -O- и в некоторых осуществлениях каждый X является -S-.

В некоторых осуществлениях  $R^1$  в формуле (6) является  $-[(-CH_2-)_p-X]_q(CH_2)_r$ -, где p равен 2, X является O, q равен 2, r равен 2  $R^2$  является этандиилом, m равен 2, и n равен 9.

В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включает политиоэфир формулы (11a), политиоэфир с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, формулы (11b), или их комбинацию:



в которых:

каждый  $R^1$  независимо выбран из  $C_{2-10}$  алкандиила,  $C_{6-8}$  циклоалкандиила,  $C_{6-10}$  алканциклоалкандиила,  $C_{5-8}$  гетероциклоалкандиила и  $-[(-CHR^3-)_s-X]_q(-CHR^3-)_r$ -, где s является целым числом 2-6; q является целым числом 1-5;

г является целым числом 2-10;

каждый  $R^3$  независимо выбран из водорода и метила; и  
каждый X независимо выбран из -O-, -S-, -NR- и -N(-CH<sub>3</sub>)-;

каждый  $R^2$  независимо выбран из C<sub>1-10</sub> алкандиила, C<sub>6-8</sub> циклоалкандиила, C<sub>6-14</sub> алканциклоалкандиила и  $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , где s, q, r,  $R^3$  и X имеют значения, определенные для  $R^1$ ;

m является целым числом 0-50;

n является целым числом 1-60; и

r является целым числом 2-6.

V представляет собой ядро z-валентного, полифункционализирующего агента B(-V)<sub>z</sub>, в котором,

z является целым числом 3-6; и

каждый V представляет собой группу, включающую концевую группу, реагирующую с тиольной группой; и

каждый -V'- получен по реакции -V с тиолом.

каждый  $R^6$  независимо является группой, включающей концевую группу, являющуюся акцептором Михаэля.

В некоторых осуществлениях в формуле (11a) и формуле (11b),  $R^1$  является  $[-(CH_2)_p-X]_q(CH_2)_r-$ , где p равен 2, X является -O-, q равен 2, r равен 2,  $R^2$  является этандиилом, m равен 2, n равен 9.

В некоторых осуществлениях формулы (11a) и формулы (11b)  $R^1$  выбран из C<sub>2-6</sub> алкандиила и  $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ .

В некоторых осуществлениях формулы (11a) и формулы (11b),  $R^1$  является  $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$  и в некоторых осуществлениях X является -O-, и в некоторых осуществлениях X является -S-.

В некоторых осуществлениях формулы (11a) и формулы (11b), где  $R^1$  является  $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , p равен 2, r равен 2, q равен 1 и X является -S-; в некоторых осуществлениях, где p равен 2, q равен 2, r равен 2 и X является -O-; и в некоторых осуществлениях, p равен 2, r равен 2, q равен 1 и X является -O-.

В некоторых осуществлениях формулы (11a) и формулы (11b), где  $R^1$  является  $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , каждый  $R^3$  является водородом и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, один  $R^3$  является метилом.

В некоторых осуществлениях аддуктов формулы (11a) и формулы (11b) все  $R^1$  одинаковые и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, один  $R^1$  отличается.

В некоторых осуществлениях каждая -V включает концевую алкенильную группу.

Серосодержащий форполимер с концевой группой, являющейся акцептором Михаэля, может быть любой подходящей группой, являющейся акцептором Михаэля. В некоторых осуществлениях концевую группу, являющуюся акцептором Михаэля, получают из бис(винилсульфонил)алканол и в некоторых осуществлениях получают из бисмалеимида.

В некоторых осуществлениях форполимеров формулы (11a) и формулы (11b), каждый

$R^6$  получают из бисмалеимида, такого как 1,1'-(метиленбис(4,1-фенилен)бис(1Н-пиррол-2,5-дион) В некоторых осуществлениях каждый  $R^6$  получают из этиленбисмалеимида, 1,6-бисмалеимидогексана, 2,4-дималеимидотолуола, N,N'-1,3-фенилендималеимида; 1,4-бис(малеимидо)бутан триметиленбисмалеимида; p,p'-дималеимидофенилметана; пентаметиленбисмалеимид-1Н-пиррол-2,5-диона; 1,1'-(1,8-октандиил)бис-1Н-пиррол-2,5-диона, 1,1'-(1,7-гептандиил)бис-4,4'-дитиобис(фенилмалеимида); метиленбис(N-карбамилмалеимида), 1,9-бис(малеимид)нонана; 1,1'-декан-1,10-диилбис(1Н-пиррол-2,5-диона); О-фенилендималеимида, бис(N-малеимидометилового) эфира, 1,5-бис(малеимид)-2-метил-пентана, N,N'-1,4-фенилендималеимида; 1,1'-(2-метил-1,3-фенилен)бис(1Н-пиррол-2,5-диона); смолы Kerimid 601; тетраakis(N-2-аминоэтилмалеимида); 1-(2,5-диметилфенил)пиррол-2,5-диона; SureCN331305; SureCN349749, или 1,1'-дифенил-4,4'-диилбис(1Н-пиррол-2,5-диона).

В некоторых осуществлениях серосодержащего форполимера с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, форполимер включает, по меньшей мере, две концевых малеимидные группы.

Группы, являющиеся акцептором Михаэля, хорошо известны в данной области техники. В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, включает активированный алкен, такой как алкенильная группа, смежная с электронно-акцепторной группой, такой как енон, нитро, галоген, нитрил, карбонил или нитрогруппа. В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, выбрана из винилкетона, винилсульфона, хинона. В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, включает группу бис(сульфонил)алканола, например, группу 1-(этиленсульфонил)-N-(винилсульфонил)алканола и в некоторых осуществлениях группу 1-(этиленсульфонил)-3-(винилсульфонил)пропан-2-ола. В некоторых осуществлениях все группы, являющиеся акцептором Михаэля, могут быть одинаковыми и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, некоторые из групп акцептора Михаэля различны.

В некоторых осуществлениях серосодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, могут включать, по меньшей мере, две концевые группы 1-(этиленсульфонил)-N-(винилсульфонил)алканола, например, две концевые группы 1-(этиленсульфонил)-N-(винилсульфонил)алканола, 3, 4, 5 или 6 концевых групп 1-(этиленсульфонил)-N-(винилсульфонил)алканола. Серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, может включать комбинацию аддуктов, имеющих различное число концевых групп 1-(этиленсульфонил)-N-(винилсульфонил)алканола, характеризующихся, например, средней функциональностью по 1-(этиленсульфонил)-N-(винилсульфонил)алканолу 2,05-6, 2,1-4, 2,1-3, 2,2-2,8 и в некоторых осуществлениях 2,4-2,6.

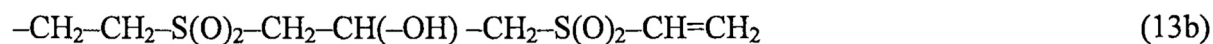
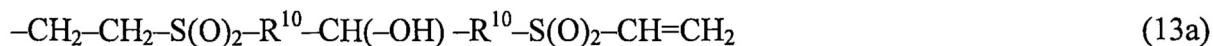
В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, является производным винилсульфона и имеет структуру формулы (12):



в которой каждый  $R^{16}$  независимо выбран из водорода и  $\text{C}_{1-3}$  алкила. В некоторых осуществлениях формулы (12) каждый  $R^{13}$  является водородом. В некоторых осуществлениях политииоэфиры, содержащие бис(сульфонил)алканол, с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, могут быть получены, например, взаимодействием политииоэфира, содержащего бис(сульфонил)алканол с концевыми тиольными группами с соединением, имеющим концевую группу, являющуюся

акцептором Михаэля, и группу, реагирующую с тиольными группами, такую как дивинилсульфон, в присутствии фосфинного катализатора. Реакции и соединения, акцептор Михаэля/политиоэфиры описаны в US 13/529,237, поданной 21 июня 2012 года, которая полностью включена ссылкой.

5 В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, получена из бис(сульфонил)алканол и имеет структуру формулы (13a) или формулы (13b):



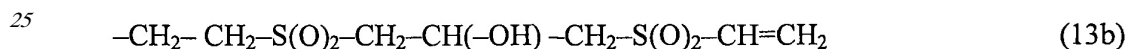
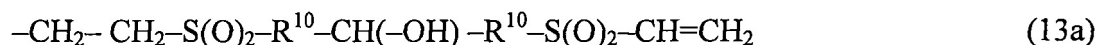
10 где каждый  $\text{R}^{10}$  независимо выбран из  $\text{C}_{1-3}$  алкандиила.

В некоторых осуществлениях каждая -V включает концевую алкенильную группу.

В некоторых осуществлениях аддуктов формулы (11) и формулы (11a), каждый  $\text{R}^6$  независимо выбран из винилкетона, винилсульфона и хинона. В некоторых  
15 осуществлениях все группы, являющиеся акцептором Михаэля, могут быть одинаковыми и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, некоторые из групп, являющиеся акцептором Михаэля, различны.

В некоторых осуществлениях каждый  $\text{R}^6$  независимо является группой бис(сульфонил)алканола.

20 В некоторых осуществлениях аддуктов формулы (11) и формулы (11a) каждый  $\text{R}^6$  независимо получен из бис(сульфонил)алканол и имеет структуру формулы (13a) или формулы (13b):



где каждый  $\text{R}^{10}$  независимо выбран из  $\text{C}_{1-3}$  алкандиила.

В некоторых осуществлениях серосодержащего форполимера с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, форполимер включает, по меньшей мере, две  
30 концевые группы винилсульфонила.

В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, может иметь, по меньшей мере, две концевые винилсульфонильные группы и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, две концевые 1-(этиленсульфонил)-N-(винилсульфонил)алканольных группы.

35 В некоторых осуществлениях соединение, имеющее группу, являющуюся акцептором Михаэля, и группу, которая реагирует с концевыми группами серосодержащего полимера, может быть бис(сульфонил)алканолом, имеющим формулу  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}^{10}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}^{10}-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , где R является фрагментом, имеющим концевую  
40 группу, которая реагирует с концевыми группами серосодержащего полимера; и каждый  $\text{R}^{10}$  независимо выбран из  $\text{C}_{1-3}$  алкандиила. В некоторых осуществлениях бис(винил)алканол является бис(винилсульфонил)алканолом.

Серосодержащие малеимидные аддукты по настоящему изобретению включают, по  
45 меньшей мере, две концевые малеимидные группы. Серосодержащие форполимеры и аддукты включают, например, политиоэфиры, полисульфидов, серосодержащие полиформали и их комбинации. Примеры подходящих политиоэфиров раскрыты, например, в US 6,123,179. Примеры подходящих полисульфидов раскрыты, например, в US 4,623,711. В некоторых осуществлениях серосодержащий малеимидный аддукт

может быть дифункциональным и в некоторых осуществлениях может иметь функциональность более 2, например, 3, 4, 5 или 6. Серосодержащий малеимидный аддукт может включать смесь серосодержащих малеимидных аддуктов, имеющих разные функциональности, характеризующихся средней функциональностью 2,05-6, 2,1-4, 2,1-3, 2,2-2,8 и в некоторых осуществлениях 2,4-2,6. Серосодержащие малеимидные аддукты имеют, по меньшей мере, две концевые малеимидные группы и в некоторых осуществлениях имеют две концевые группы 1-(4-(4-(3-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)бензил)фенил)-1Н-пиррол-2,5-диона, в некоторых осуществлениях более двух концевых групп, например, 3, 4, 5 или 6 концевых групп 1-(4-(4-(3-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)бензил)фенил)-1Н-пиррол-2,5-диона. Серосодержащий малеимидный аддукт может включать комбинацию аддуктов, имеющих различное число концевых групп 1-(4-(4-(3-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)бензил)фенил)-1Н-пиррол-2,5-диона, характеризующийся, например, средней функциональностью по 1-(4-(4-(3-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)бензил)фенил)-1Н-пиррол-2,5-диону 2,05-6, 2,1-4, 2,1-3, 2,2-2,8 и в некоторых осуществлениях 2,4-2,6.

Двойная связь малеимидов может реагировать с тиольными группами при pH 6,5-7,5 и является более реакционноспособной, чем (мет)акрилаты. При нейтральном pH, реакция малеимидов с тиолами приблизительно в 1000 раз быстрее, чем реакция малеимидов с аминами. Улучшенные композиции, полученные из малеимидных смол, обладают подходящей термомеханической стабильностью и анти-воспламеняемостью.

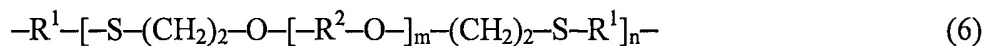
В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми малеимидной группой включает малеимидный форполимер политиоэфира, характеризующийся политиоэфиром, имеющим, по меньшей мере, две концевые малеимидные группы, такие, как, например, по меньшей мере, две концевые группы 1-(4-(4-(3-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)бензил)фенил)-1Н-пиррол-2,5-диона.

В некоторых осуществлениях концевые группы, являющиеся акцептором Михаэля, выбраны из 1,3-бис(винилсульфонил-2-пропанола, 1,1'-(метиленди-4,1-фенилен) бисмалеимида или их комбинации.

В некоторых осуществлениях форполимеров формулы (8a) и формулы (8b), каждый R<sup>6</sup> независимо получают из бисмалеимид. В некоторых осуществлениях все концевые малеимидные фрагменты могут быть одинаковыми и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, некоторые концевые малеимидные фрагменты различны. В некоторых осуществлениях каждый R<sup>6</sup> является 1-(4-(4-(3-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)бензил)фенил)-1Н-пиррол-2,5-дионом.

В некоторых осуществлениях серосодержащий малеимидный аддукт включает политиоэфирный малеимидный аддукт, включающий:

(а) основную цепь, включающую структуру формулы (6):



в которой (i) каждый R<sup>1</sup> независимо выбран из C<sub>2-10</sub> н-алкандиильной группы, C<sub>3-6</sub> разветвленной алкандиильной группы, C<sub>6-8</sub> циклоалкандиильной группы, C<sub>6-10</sub> алканциклоалкандиильной группы, гетероциклической группы,  $-[(-CHR^3-)_p-X-]_q$  (CHR<sup>3</sup>)<sub>f</sub>-группы, в которой каждый R<sup>3</sup> независимо выбран из водорода и метила; (ii) каждый R<sup>2</sup> независимо выбран из C<sub>2-10</sub> н-алкандиильной группы, C<sub>3-6</sub> разветвленной алкандиильной группы, C<sub>6-8</sub> циклоалкандиильной группы, C<sub>6-14</sub>

алканциклоалкандиильной группы, гетероциклической группы и  $-[(-CH_2-)_p-X]_q(CH_2)_r-$  группы; (iii), каждый X независимо выбран из O, S и  $-NR^6$ - группы, в которой  $R^6$  выбран из H и метильной группы; (iv) m находится в диапазоне 0-50; (v) n является целым числом 1-60; (vi) p является целым числом 2-6; (vii) q является целым числом 1-5; и (viii) r является целым числом 2-10; и

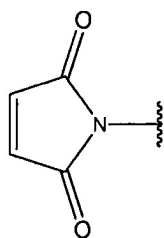
(b) по меньшей мере, две концевые группы, являющиеся акцептором Михаэля.

В некоторых осуществлениях соединения формулы (6)  $R^1$  является  $-[(-CHR^3-)_p-X]_q(CHR^3)_r-$ , где каждый X независимо выбран из -O- и -S-. В некоторых осуществлениях, где  $R^1$  является  $-[(-CHR^3-)_p-X]_q(CHR^3)_r-$ , каждый X является -O- и в некоторых осуществлениях, каждый X является -S-.

В некоторых осуществлениях соединения формулы (6)  $R^1$  является  $-[(-CH_2-)_p-X]_q(CH_2)_r-$ , где каждый X независимо выбран из -O- и -S-. В некоторых осуществлениях, где  $R^1$  является  $-[(-CH_2-)_p-X]_q(CH_2)_r-$ , каждый X является -O- и в некоторых осуществлениях каждый X является -S-.

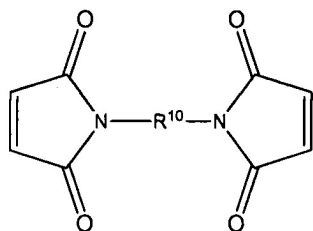
В некоторых осуществлениях  $R^1$  в формуле (6) является  $-[(-CH_2-)_p-X]_q(CH_2)_r-$ , где p равен 2, X является O, q равен 2, r равен 2,  $R^2$  является этандиолом, m равен 2, n равен 9.

Концевая малеимидная группа имеет структуру формулы (12):



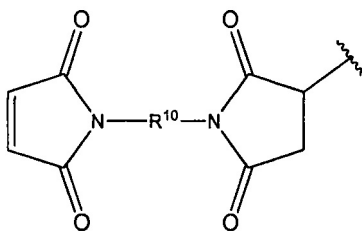
(12)

Концевой бисмалеимидный фрагмент относится к фрагменту, имеющему концевую малеимидную группу. В некоторых осуществлениях концевая малеимидная группа получена из бисмалеимида, такого как соединение, имеющее структуру формулы (4a):



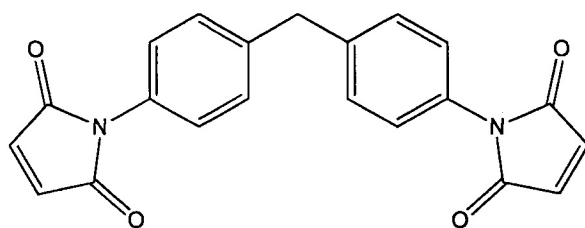
(4a)

в которой  $R^{10}$  является двухвалентным органическим фрагментом и концевая группа имеет структуру формулы (4b):



(4b)

и называется в описании группой 1-(4-(4-(3-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)бензил)фенил)-1Н-пиррол-2,5-диона. В некоторых осуществлениях концевая малеимидная группа получается из 1,1'-(метиленди-4,1-фенилен)бисмалеимида формулы (5а), также называемого 1,1'-(метиленбис(4,1-фенилен)бис(1Н-пиррол-2,5-дионом)), и концевая



(5a)

В некоторых осуществлениях малеимидная группа включает группу 1-(4-(4-(3-ил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)бензил)фенил)-1Н-пиррол-2,5-диона. В некоторых осуществлениях все концевые малеимидные группы могут быть одинаковыми и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, некоторые из концевых малеимидных групп различны.

Другие примеры соединений, имеющих две или более малеимидных групп, включают этиленбисмалеимид; 1,6-бисмалеимидогексан; 2,4-дималеимидотолуол, N,N'-1,3-фенилендималеимид; 1,4-бис(малеимидо)бутан триметиленбисмалеимид; p,p'-дималеимидофенилметан; пентаметиленбисмалеимид 1Н-пиррол-2,5-диона; 1,1'-(1,8-октандиил)бис-1Н-пиррол-2,5-дион, 1,1'-(1,7-гептандиил)бис-4,4'-дитиобис(фенилмалеимид); метиленбис(N-карбамилмалеимид), 1,9-бис(малеимид)нонан; 1,1'-декан-1,10-диилбис(1Н-пиррол-2,5-дион); О-фенилендиаминдималеимид, бис(N-малеимидометилловый) эфир; 1,5-бис(малеимид)-2-метил-пентан; N,N'-1,4-фенилендималеимид; 1,1'-(2-метил-1,3-фенилен)бис(1Н-пиррол-2,5-дион); смолы Kerimid 601; тетракис-(N-2-аминоэтилмалеимид); 1-(2,5-диметилфенил)пиррол-2,5-дион; SureCN331305, SureCN349749; или 1,1'-дифенил-4,4'-диилбис(1Н-пиррол-2,5-дион).

Для получения серосодержащего форполимера с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, серосодержащий полимер, такой как описанные в заявке, могут быть приведены во взаимодействие с соединением, имеющим группу, являющуюся акцептором Михаэля, и группу, которая реагирует с концевыми группами серосодержащего форполимера.

В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, выбрана из винилкетона, винилсульфона, малеимида и хинона. В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, является винилкетонем и в некоторых осуществлениях винилсульфоном, таким как полученный из дивинилсульфона. В некоторых осуществлениях, в которых соединение, имеющее группу, являющуюся акцептором Михаэля, получено из дивинилсульфона, серосодержащий полимер может быть с концевыми тиольными группами таким как политиоэфир с концевыми тиольными группами, полисульфид с тиольными концевыми группами или их комбинацией.

В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, является бис(сульфонил)алканолом, таким, как группа, полученная из бис(винилсульфонил)алканола. В некоторых осуществлениях, в которых соединение, имеющее группу, являющуюся акцептором Михаэля, получено из бис(винилсульфонил)алканола, серосодержащий полимер может быть с концевыми тиольными группами, таким как политиоэфир с концевыми тиольными группами, полисульфид с тиольными концевыми группами или их комбинация.

Реакция между серосодержащим полимером и соединением, имеющим группу,

являющуюся акцептором Михаэля, и группу, которая может реагировать с концевой группой серосодержащего полимера может быть проведена в присутствии подходящего катализатора.

В некоторых осуществлениях композиции по настоящему изобретению включают катализатор, такой как аминный катализатор. Например, в некоторых осуществлениях, в котором серосодержащий полимер имеет концевые тиольные группы, и соединение является дисфункциональным акцептором Михаэля, реакция может проходить в присутствии аминного катализатора. Примерами подходящих аминных катализаторов включают, например, триэтилендиамин (1,4-диазабицикло[2.2.2]октан, DABCO), диметилциклогексилламин (DMCHA), диметилэтанолламин (DMEA), бис-(2-диметиламиноэтиловый) эфир, N-этилморфолин, триэтиламин, 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецен-7 (DBU), пентаметилдиэтилентриамин (PMDETA), бензилдиметиламин (BDMA), N,N,N'-триметил-N'-гидроксиэтил-бис(аминоэтиловый) эфир, и N'-(3-(диметиламино)пропил)-N,N-диметил-1,3-пропандиамин.

В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включает уретансодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля. Уретансодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, раскрыты в заявке на патент US под названием "Топливостойкие уретансодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, и их композиции" от имени Keledjian, Ito и Lin, поданной одновременно с настоящей заявкой, которая полностью включена ссылкой.

Уретансодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включают уретаны, введенные в основную цепь серосодержащего форполимера. Акцептор Уретансодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, являются подходящими для создания отвержденных герметиков, обладающие повышенной прочностью на разрыв.

Для некоторых областей применения уретансодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, являются усовершенствованием по сравнению с ранее раскрытыми серосодержащими форполимерами с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, такими как описанные в US 13/529,237 и 13/659,152. Отвержденные герметики, полученные из уретансодержащих форполимеров с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, характеризуются повышенным пределом прочности при растяжении и поверхностной адгезией по сравнению с серосодержащими форполимерами с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, раскрытыми в этих заявках. Повышенный предел прочности при растяжении, как полагают, получается включением уретановых сегментов в основную цепь полимера, и улучшенная адгезия поверхности, как полагают, является результатом наличия концевых групп, которые действуют и как лиганд для металла и как акцептор Михаэля.

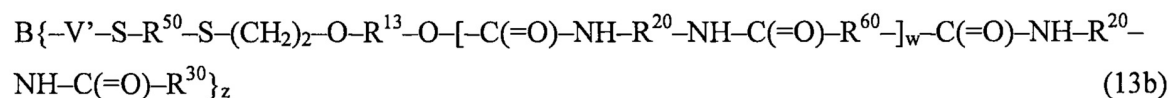
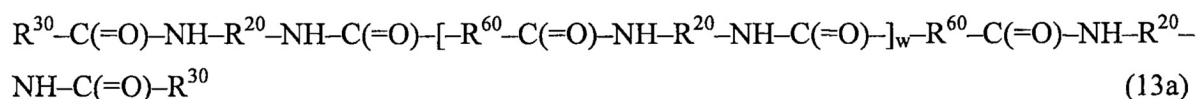
Уретансодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включают уретан- и серосодержащую основную цепь с концевыми изоцианатными группами, которые дополнительно замещены группами, являющимися акцептором Михаэля.

Уретансодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включают политиоэфиры, полисульфиды и их комбинации.

Следует понимать, что уретансодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, могут быть синтезированы несколькими путями.

Функциональные группы прекурсоров могут быть адаптированы и выбраны для конкретной химической реакции. Например, в некоторых осуществлениях может быть целесообразным, чтобы серосодержащий форполимер включал тиольную или гидроксильную функциональные группы. В осуществлениях, в которых серосодержащий форполимер имеет функциональные гидроксильные группы, диизоцианат может непосредственно взаимодействовать с серосодержащим форполимером. В осуществлениях, в которых прекурсор серосодержащего форполимера имеет концевые тиольные группы, тиольные группы, могут быть замещены соединением с гидроксильными функциональными группами, чтобы получить серосодержащий форполимер с концевыми гидроксильными группами, который затем может реагировать с диизоцианатом.

В некоторых осуществлениях уретансодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включает уретансодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, формулы (13a), уретансодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, формулы (13b), или их комбинацию:



в которых,

w является целым числом 1-100;

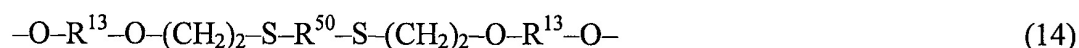
каждый  $R^{13}$  независимо включает  $C_{2-10}$  алкандиил;

каждый  $R^{20}$  независимо включает ядро диизоцианата;

каждый  $R^{30}$  независимо включает, по меньшей мере, одну концевую группу, являющуюся акцептором Михаэля;

каждый  $R^{50}$  независимо включает ядро серосодержащего форполимера;

каждый  $R^{60}$  независимо включает фрагмент, имеющий структуру формулы (14):



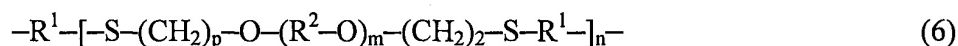
В представляет ядро z-валентного полифункционализирующего агента  $B(-V)_z$ , в котором,

z является целым числом 3-6; и

каждый V представляет собой фрагмент, включающий концевую группу реагирующую с тиольной группой; и

каждый -V'- получают по реакции -V с тиолом.

В некоторых осуществлениях каждый  $R^{50}$  получают из политиоэфира и имеет структуру формулы (6):



в которой,

каждый  $R^1$  независимо выбран из  $C_{2-10}$  алкандиила,  $C_{6-8}$  циклоалкандиила,  $C_{6-14}$  алканциклоалкандиила,  $C_{5-8}$  гетероциклоалкандиила и  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_t-$ ,

где

s является целым числом 2-6;

q является целым числом 1-5;

r является целым числом 2-10;

каждый  $R^3$  независимо выбран из водорода и метила; и  
каждый X независимо выбран из -O-, -S-, -NR- и -N(CH<sub>3</sub>)-;

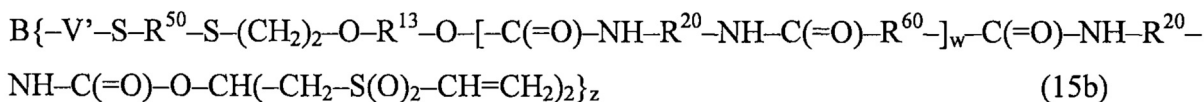
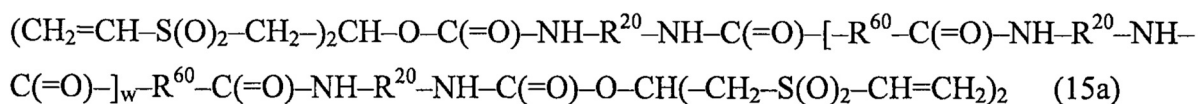
каждый  $R^2$  независимо выбран из C<sub>1-10</sub> алкандиила, C<sub>6-8</sub> циклоалкандиила, C<sub>6-14</sub>  
алканциклоалкандиила и  $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(-CHR^3)_r-$ , где s, q, r,  $R^3$  и X имеют значения,  
определенные для  $R^1$ ;

m является целым числом 0-50;

n является целым числом 1-60; и

p является целым числом 2-6.

В некоторых осуществлениях уретансодержащий форполимер с концевыми группами,  
являющимися акцептором Михаэля, получают по реакции серосодержащего  
форполимера с тиольными концевыми группами, гидроксивинилового эфира,  
диизоцианата и 1,3-бис(винилсульфонил)-2-пропанола (HO-CH(-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>),  
и необязательно полифункционализирующего агента. Таким образом, в некоторых  
осуществлениях уретансодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися  
акцептором Михаэля, включает структуру формулы (15a), формулы (15b) или их  
комбинации.



в которых каждый  $R^{13}$ , каждый  $R^{20}$ , каждый  $R^{50}$ , каждый  $R^{60}$ , w, z, B, и каждый -V'-  
имеют значения, определенные в описании. В некоторых осуществлениях формулы  
(15a) и формулы (15b), каждый  $R^{50}$  имеет структуру формулы (6).

В некоторых осуществлениях форполимеров формулы (13a) и формулы (13b), каждый  
 $R^{30}$ , включает концевую малеимидную группу и в некоторых осуществлениях концевую  
бисмалеимидную группу.

В некоторых осуществлениях уретансодержащий форполимер с концевыми группами,  
являющимися акцептором Михаэля, включает продукт реакции реагентов, включающих  
уретансодержащий аддукт с концевыми изоцианатными группами, и соединение,  
включающее группу, реагирующую с изоцианатом, и, по меньшей мере, одну группу,  
являющуюся акцептором Михаэля. В некоторых осуществлениях уретансодержащие  
форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, по  
настоящему изобретению включают продукт реакции реагентов, включающих  
уретансодержащий аддукт с концевыми изоцианатными группами и соединение,  
включающее группу, реагирующую с изоцианатом и, по меньшей мере, одну группу,  
являющуюся акцептором Михаэля; и, по меньшей мере, один лиганд для металла.

В некоторых осуществлениях уретансодержащий форполимер с концевыми группами,  
являющимися акцептором Михаэля, может быть получен по реакции уретансодержащего  
аддукта с изоцианатным концевыми группами с соединением, имеющим, по меньшей

мере, одну группу, являющуюся акцептором Михаэля, и необязательно группу лиганда для металла, и группу, реагирующую с изоцианатной группой, такой как гидроксигруппа. Реакция может проходить при соответствующей температуре, например, 50-100°C, в течение подходящего периода времени, например, 0,5-5 часов, в присутствии

подходящего катализатора, такого как дилаурат дибутилолова.

В некоторых осуществлениях уретансодержащий аддукт с концевыми изоцианатными группами включает аддукт уретансодержащего политиоэфира с концевыми изоцианатными группами, уретансодержащий аддукт полисульфида с концевыми изоцианатными группами или их комбинацию.

В некоторых осуществлениях уретансодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, по настоящему изобретению могут быть блокированы фрагментом, имеющим группу, реагирующую с изоцианатом, и, по меньшей мере, одну группу, являющуюся акцептором Михаэля. В некоторых осуществлениях концевой фрагмент дополнительно включает лиганд для металла.

Группы, реагирующие с изоцианатными группами, включают гидроксильные группы, аминогруппы и тиольные группы.

Группы, являющиеся акцептором Михаэля, хорошо известны в данной области техники. В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, включает активированный алкен, такой как алкенильная группа, смежная с электронно-акцепторной группой, такой как енон, нитро, галоген, нитрил, карбонил или нитрогруппа. В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, выбрана из винилкетона, винилсульфона, хинона, энамина, кетимина, альдимины и оксазолидина. В некоторых осуществлениях каждая из групп, являющихся акцептором Михаэля, может быть одной и той же и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, некоторые из групп, являющихся акцептором Михаэля, различны.

В некоторых осуществлениях группа, являющаяся акцептором Михаэля, является винилсульфоном, таким как дивинилсульфон.

В некоторых осуществлениях каждая боковая цепь уретансодержащего форполимера с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, может быть иметь 1-4 концевые группы, являющиеся акцептором Михаэля. В некоторых осуществлениях каждая боковая цепь уретансодержащего форполимера с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включает одну концевую группу, являющуюся акцептором Михаэля. В некоторых осуществлениях каждая боковая цепь уретансодержащего форполимера с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включает две концевые группы, являющиеся акцептором Михаэля.

В некоторых осуществлениях формулы (13a) и формулы (13b) каждый  $R^{30}$  получен из бис(винилсульфонил)алканол и имеет структуру формулы (16):



в которой каждый  $R^{10}$  является  $C_{2-4}$ -алкандиплом.

В некоторых осуществлениях соединение, содержащее группу, реагирующую с изоцианатом и, по меньшей мере, одну группу, являющуюся акцептором Михаэля, включает бис(винилсульфонил)алканол.

В некоторых осуществлениях соединение включает гидроксильную группу, и, по меньшей мере, одну группу, являющуюся акцептором Михаэля.

В некоторых осуществлениях уретансодержащих форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, по настоящему изобретению

блокированы соединением, имеющем группу, реагирующую с изоцианатом, по меньшей мере, одну группу, являющуюся акцептором Михаэля, и, по меньшей мере, один лиганд для металла.

В некоторых осуществлениях лиганд для металла способен координировать с  
5 поверхностью авиакосмической техники.

В некоторых осуществлениях соединение включает гидроксильную группу и две винилсульфонильные группы.

Особенно подходящими соединениями, которые включают две группы, являющимися акцептором Михаэля, лиганд для металла и гидроксильную группу, являются бис  
10 (винилсульфонил)алканолы. Концевые винилсульфонильные группы являются акцепторами Михаэля, группы бис(сульфонил) служат в качестве лиганда для металла и гидроксильная группа может вступать в реакцию с изоцианатными группами уретансодержащего аддукта с концевыми изоцианатными группами.

В некоторых осуществлениях соединение, включающее группу, реагирующую с  
15 изоцианатом, по меньшей мере, одну группу, являющуюся акцептором Михаэля, и, по меньшей мере, один лиганд для металла, включает бис(винилсульфонил)алканол и в некоторых осуществлениях 1,3-бис(винилсульфонил)-2-пропанол.

В некоторых осуществлениях уретансодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, по настоящему изобретению имеют  
20 концевые фрагменты, включающие, по меньшей мере, одну группу, являющуюся акцептором Михаэля, и необязательно, по меньшей мере, один лиганд для металла и связанные с изоцианатными группами форполимера уретановой связью.

Таким образом, в некоторых осуществлениях соединение, содержащее акцептор Михаэля/лиганд для металла, включает реакционноспособную гидроксильную группу,  
25 способную взаимодействовать с концевыми изоцианатными группами прекурсора уретансодержащего аддукта с изоцианатными концевыми группами.

В предыдущей работе авторы изобретения показали, что введение лигандов для металла в основную цепь серосодержащего форполимера и/или наличие у  
серосодержащего форполимера концевого лиганда для металла может улучшить адгезию  
30 покрытий и герметиков на металлических поверхностях, сформированных с использованием форполимеров содержащих лиганд для металла.

Бис(сульфонил)алканолы представляют собой один тип лиганда для металла, которые могут быть включены в основную цепь полимера или образовывать концевую группу, например, серосодержащего форполимера для улучшения адгезии поверхности. Другие  
35 лиганды для металла также могут быть включены в основную цепь полимера для улучшения адгезии поверхности. В некоторых осуществлениях, например, для авиакосмического применения герметиков, лиганды для металла могут быть выбраны из лиганда, способного координировать алюминий, оксид алюминия, Al(III), анодированный алюминий, титан, оксид титана, и/или поверхности Alodine®. Лиганд  
40 для металла может образовывать бидентатные, тридентатные или более высокого порядка координационный комплекс с атомами поверхности.

Лиганды для металла и, в частности, лиганды для алюминия(III) включают жесткие основания Льюиса, такие как -OH, -PO<sub>4</sub>, -SO<sub>4</sub>, -COOH, -C=O и -NH<sub>2</sub> группы, которые способны отдавать электроны на вакантные орбитали металла. Основные донорные  
45 группы эффективные в формировании мультидентатных координационных комплексов с алюминием(III), включают анионы алифатических моногидроксикислот, катехолаты, анионы ароматических гидроксикислот, 3-гидрокси-4-пиридины, гидроксаматы и 3-гидрокси-2-пиридины. Стабильными являются комплексы алюминия(III) с

мультидентатными лигандами, имеющими отрицательный кислород в качестве доноров электронов. Лиганд для металла может образовывать полидентатный комплекс, такой как бидентатный или тридентатный комплекс с металлом.

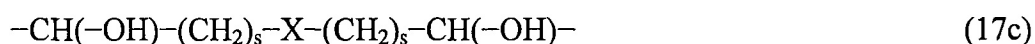
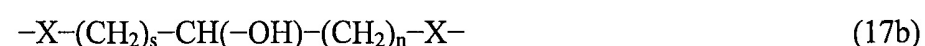
В некоторых осуществлениях функциональная группа, являющаяся лигандом для металла, получена из хелатирующего агента, выбранного из бис(сульфонил)алканоила, гидроксипиридинона и ацетилацетоната.

Примеры хелатирующего агента для алюминия, оксида алюминия и Al(III), включают 2,3-дигидроксibenзойную кислоту, 5-нитросалицилат, 3-гидрокси-4-пиридинон, 3-гидрокси-2-пиридинон, 2-2'-дигидроксиазобензол, 8-оксихинолин, оксилат, малонат, цитрат, иминодиуксусную кислоту, пиколиновую кислоту, мальтол, койевую кислоту, N,N'-диуксусную кислоту (ЭДТА), N-(2-гидрокси)этилендиаминтруксусную кислоту (ГЭДТК), этилендиамин-N,N'-бис(2-гидроксифенилуксусную кислоту (EDDHA), и N,N'-бис(гидроксibenзил)этилендиамин-N,N'-диуксусную кислоту (HBED), ацетоуксусную кислоту, ацетилацетонат, катехолат, гидроксамат и хинон. Другие хелатирующие агенты для алюминия и оксида алюминия раскрыты, например, в Yokel, Coordination Chemistry Reviews 2002, 228, 97-113; и в Martell et al., Coordination Chemistry Reviews 1996, 149, 311-328.

Примеры лигандов для металлического титана или оксида титана включают H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ацетилацетонат (CH<sub>2</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), ЭДТА, транс-1,2-циклогександиаминтетрауксусную кислоту, гликольэфирдиаминтетрауксусную кислоту (GEDTA, (CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), диэтилентриаминпентауксусную кислоту (ДТПА, HOOCCH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), нитрилотриуксусную кислоту (НТА, N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>3</sub>), салициловую кислоту, молочную кислоту, ацетилацетонат, триэтаноламин и их комбинации.

В некоторых осуществлениях лиганд для металла включает, по меньшей мере, две гетероатомные группы, способные к координации с алюминием(III) поверхности. В некоторых осуществлениях лиганд для металла включает, по меньшей мере, две гетероатомные группы, выбранные из -OH, -PO<sub>4</sub>, -P(O)<sub>2</sub>-, -SO<sub>4</sub>, -S(O)<sub>2</sub>-, -COOH, -C=O, -NH<sub>2</sub>, -NH- и сочетание любых из вышеуказанных веществ.

В некоторых осуществлениях функциональная группа в виде лиганда для металла включает фрагмент, выбранный из формулы (17a), формулы (17b), формулы (17c), формулы (17d), формула (17e) и их комбинации:



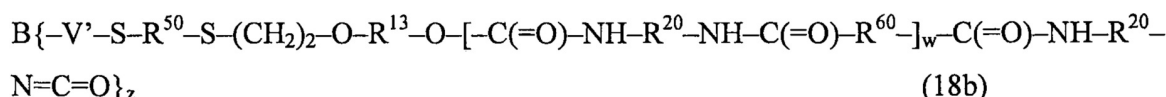
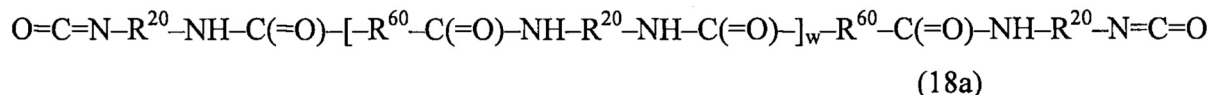
в которых -X- независимо выбран из -C(O)- или -S(O)<sub>2</sub>-; каждый s независимо выбран из 1, 2 и 3; и R<sup>5</sup> является C<sub>1-3</sub> алкандиолом. В некоторых осуществлениях каждый X является -C(O)- и каждый s равен 1; и в некоторых осуществлениях, каждый X является -S(O)<sub>2</sub>- и каждый s равен 1.

В некоторых осуществлениях лиганд для металла включает бис(сульфонил)алканоил, гидроксипиридинон, хинон, ацетилацетонат или их комбинацию.

В некоторых осуществлениях уретансодержащий аддукт с концевыми изоцианатными

группами включает аддукт уретансодержащего политиоэфира с концевыми изоцианатными группами, аддукт уретансодержащего полисульфа с концевыми изоцианатными группами или их комбинацию.

В некоторых осуществлениях уретансодержащий аддукт с концевыми изоцианатными группами включает уретансодержащий аддукт с концевыми изоцианатными группами формулы (18a), уретансодержащий аддукт с концевыми изоцианатными группами формулы (18b) или их комбинацию:



в которых,

w является целым числом 1-100;

каждый  $\text{R}^{13}$  независимо включает  $\text{C}_{2-10}$  алкандиил;

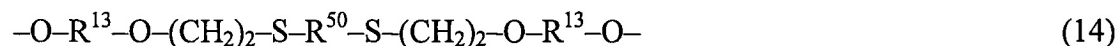
каждый  $\text{R}^{20}$  независимо включает ядро диизоцианата;

каждый  $\text{R}^{30}$  независимо включает, по меньшей мере, одну концевую группу,

являющуюся акцептором Михаэля;

каждый  $\text{R}^{50}$  независимо включает ядро серосодержащего форполимера;

каждый  $\text{R}^{60}$  независимо включает фрагмент, имеющий структуру формулы (14):



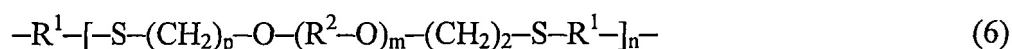
В представляет ядро z-валентного полифункционализирующего агента  $\text{B}(-\text{V})_z$ , в котором,

z является целым числом 3-6; и

каждый V представляет собой фрагмент, включающий концевую группу реагирующую с тиольной группой; и

каждый  $-\text{V}'-$  получают по реакции  $-\text{V}$  с тиолом.

В некоторых осуществлениях формулы (18a) и (18b), каждый  $\text{R}^{50}$  получен из политиоэфира. Например, в некоторых осуществлениях каждый  $\text{R}^{50}$  имеет структуру формулы (6):



в которой

каждый  $\text{R}^1$  независимо выбран из  $\text{C}_{2-10}$  алкандиила,  $\text{C}_{6-8}$  циклоалкандиила,  $\text{C}_{6-14}$

алканциклоалкандиила,  $\text{C}_{5-8}$  гетероциклоалкандиила и  $[-(\text{CHR}^3-)_s-\text{X}]_q-(\text{CHR}^3-)_r-$ , где

s является целым числом 2-6;

q является целым числом 1-5;

r является целым числом 2-10;

каждый  $\text{R}^3$  независимо выбран из водорода и метила; и

каждый X независимо выбран из  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}-$  и, где R выбран из водорода и метила;

каждый  $\text{R}^2$  независимо выбран из  $\text{C}_{1-10}$  алкандиила,  $\text{C}_{6-8}$  циклоалкандиила,  $\text{C}_{6-14}$

алканциклоалкандиила и  $[-(\text{CHR}^3-)_s-\text{X}]_q-(\text{CHR}^3-)_r-$ , где s, q, r,  $\text{R}^3$  и X имеют значения,

определенные для  $R^1$ ;

m является целым числом 0-50;

n является целым числом 1-60; и

p является целым числом 2-6.

В некоторых осуществлениях формулы (18a) и (18b) w является целым числом 2-50 и в некоторых осуществлениях 2-20.

В некоторых осуществлениях уретансодержащий аддукт с концевыми изоцианатными группами включает продукт реакции реагентов, включающих серосодержащий аддукт с концевыми гидроксильными группами и диизоцианат.

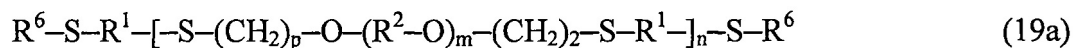
В некоторых осуществлениях серосодержащий аддукт с концевыми гидроксильными группами и диизоцианат взаимодействуют в мольном отношении таким образом, что уретансодержащий аддукт с концевыми изоцианатными группами включает чередующиеся звенья серосодержащего фрагмента и диизоцианата. В некоторых осуществлениях уретансодержащий аддукт с концевыми изоцианатными группами включает продукт реакции реагентов, включающих Permapol® 3.1E с концевыми гидроксильными группами и диизоцианат, такой как циклоалифатический диизоцианат.

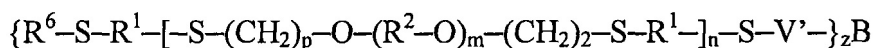
Уретансодержащие аддукты с концевыми изоцианатными группами могут быть синтезированы взаимодействием, например, диизоцианата с серосодержащим аддуктом с соответствующими концевыми группами, таким как, например, серосодержащий аддукт с концевыми гидроксильными группами при подходящей температуре, например, 50-100°C в течение подходящего времени, например, 1-4 часа в присутствии свободнорадикального катализатора, такого как 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил). Специалисты в данной области могут определить подходящие условия реакции.

В некоторых осуществлениях серосодержащие аддукты по настоящему изобретению включают концевые гидроксильные группы, которые реагируют с изоцианатными группами и могут непосредственно реагировать с полиизоцианатом, таким как диизоцианат, для получения уретансодержащих аддуктов с концевыми изоцианатными группами, пригодных для получения уретансодержащих форполимеров с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, по настоящему изобретению.

В некоторых осуществлениях серосодержащий аддукт может быть функционализирован для получения групп достаточно реакционноспособных по отношению к изоцианатным группам. Например, в некоторых осуществлениях серосодержащие аддукты с концевыми тиольными группами дают подходящие прекурсоры для формирования уретансодержащих форполимеров с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, настоящего изобретения. В некоторых осуществлениях серосодержащий аддукт с концевыми тиольными группами может взаимодействовать с соединением, имеющим группу, реакционноспособную относительно алкенильной группы и гидроксильной группы. Примеры таких соединений включают виниловые эфиры гидроксикислот.

В некоторых осуществлениях серосодержащий аддукт с концевыми гидроксильными группами включает аддукт политиоэфира с концевыми гидроксильными группами, такой как аддукт политиоэфира с концевыми гидроксильными группами формулы (19a), аддукт политиоэфира с концевыми гидроксильными группами формулы (19b) или их комбинацию.





(19b)

5 в которых  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $m$ ,  $n$  и  $p$  определены в описании, и каждый  $R^6$  представляет собой фрагмент, включающий концевую гидроксильную группу.

В некоторых осуществлениях каждый  $R^6$  получен из гидроксивинилового эфира и имеет структуру формулы (20):



где  $R^{13}$  является  $C_{2-10}$  алкандиолом. В некоторых осуществлениях  $R^{13}$  является  $-(CH_2)_4-$ .

Уретансодержащие аддукты с концевыми изоцианатными группами могут быть  
15 получены взаимодействием полиизоцианата с серосодержащим аддуктом, включающим концевые группы, реагирующие с изоцианатными группами, такие как концевые гидроксильные группы. Полиизоцианат может быть дифункциональным,  $p$ -  
функциональным, где  $p$  является целым числом 3-6 или их комбинацией. В некоторых  
осуществлениях полиизоцианат является дифункциональным и называется  
20 диизоцианатом. Диизоцианат может быть алифатическим, алициклическим или  
ароматическим.

Примеры подходящих алифатических диизоцианатов включают, 1,6-  
гексаметилендиизоцианат, 1,5-диизоцианато-2-метилпентан, метил-2,6-  
диизоцианатогексаноат, бис(изоцианатометил)циклогексан, 1,3-бис(изоцианатометил)  
25 циклогексан, 2,2,4-триметилгексан-1,6-диизоцианат, 2,4,4-триметилгексан-1,6-  
диизоцианат, 2,5(6)-бис(изоцианатометил)цикло[2.2.1]гептан, 1,3,3-триметил-1-  
(изоцианатометил)-5-изоцианатоциклогексан, 1,8-диизоцианато-2,4-диметилоктан,  
октагидро-4,7-метано-1H-индендиметилдиизоцианат и 1,1'-метиленбис(4-  
изоцианатоциклогексан) и 4,4'-метилендициклогексилдиизоцианат) (H12MDI). Примеры  
30 подходящих ароматических диизоцианатов включают 1,3-фенилендиизоцианат, 1,4-  
фенилендиизоцианат, 2,6-толуолдиизоцианат (2,6-ТДИ), 2,4-толуолдиизоцианат (2,4-  
ТДИ), смесь 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ, 1,5-диизоцианатонафталин, дифенилоксид-4,4'-  
диизоцианат, 4,4'-метилендифенилдиизоцианат (4,4'-MDI), 2,4'-  
метилендифенилдиизоцианат (2,4'-MDI), 2,2'-диизоцианатодифенилметан (2,2'-MDI),  
35 дифенилметандиизоцианат (MDI), 3,3'-диметил-4,4'-бифениленизоцианат, 3,3'-диметокси-  
4,4'-бифенилендиизоцианат, 1-[(2,4-диизоцианатофенил)метил]-3-изоцианато-2-метил-  
бензол и 2,4,6-триизопропил-м-фенилендиизоцианат.

Примеры подходящих алициклических диизоцианатов, из которых могут быть  
выбраны диизоцианаты, включают изофорондиизоцианат, циклогександиизоцианат,  
40 метилциклогександиизоцианат, бис(изоцианатометил)циклогексан, бис  
(изоцианатоциклогексил)метан, бис(изоцианатоциклогексил)-2,2-пропан, бис  
(изоцианатоциклогексил)-1,2-этан, 2-изоцианатометил-3-(3-изоцианатопропил)-5-  
изоцианатометил-бицикло[2.2.1]гептан, 2-изоцианатометил-3-(3-изоцианатопропил)-6-  
изоцианатометил-бицикло[2.2.1]гептан, 2-изоцианатометил-2-(3-изоцианатопропил)-5-  
45 изоцианатометил-бицикло[2.2.1]гептан, 2-изоцианатометил-2-(3-изоцианатопропил)-6-  
изоцианатометил-бицикло[2.2.1]гептан, 2-изоцианатометил-3-(3-изоцианатопропил)-6-  
(2-изоцианатоэтил) бицикло[2.2.1]гептан, 2-изоцианатометил-2-(3-изоцианатопропил)-  
5-(2-изоцианатоэтил) бицикло[2.2.1]гептан и 2-изоцианатометил-2-(3-изоцианатопропил)

-6-(2-изоцианатоэтил)-бицикло[2.2.1]гептан.

Примеры подходящих ароматических диизоцианатов, в которых изоцианатные группы не связаны непосредственно с ароматическим кольцом, включают, но ими не ограничиваются, бис(изоцианатоэтил)бензол,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетраметилксилолдиизоцианат, 1,3-бис(1-изоцианато-1-метилэтил)бензол, бис(изоцианатобутил)бензол, бис(изоцианатометил)нафталин, бис(изоцианатометил)дифениловый эфир, бис(изоцианатоэтил)фталат и 2,5-ди(изоцианатометил)фуран. Ароматические диизоцианаты, включающие изоцианатные группы, связанные непосредственно с ароматическим кольцом, включают фенилендиизоцианат этилфенилендиизоцианат, изопропилфенилендиизоцианат, диметилфенилендиизоцианат, дэтилфенилендиизоцианат, диизопропилфенилендиизоцианат, нафталиндиизоцианат, метилнафталиндиизоцианат, бифенилдиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, бис(3-метил-4-изоцианатофенил)метан, бис(изоцианатофенил)этилен, 3,3'-диметоксидбифенил-4,4'-диизоцианат, диизоцианат дифенилового эфира, бис(изоцианатодифениловый эфир)этиленгликоля, бис(изоцианатофениловый эфир)-1,3-пропиленгликоля, диизоцианат бензофенона, диизоцианат карбазола, диизоцианат этилкарбазола, диизоцианат дихлоркарбазола, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, п-фенилендиизоцианат, 2,4-толуолдиизоцианат и 2,6-толуолдиизоцианат.

Другие примеры подходящих диизоцианатов включают 1,3-фенилендиизоцианат, 1,4-фенилендиизоцианат, 2,6-толуолдиизоцианат (2,6-ТДИ), 2,4-толуолдиизоцианат (2,4-ТДИ), смесь 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ, 1,5-диизоцианатонафталин, дифенилоксид-4,4'-диизоцианат, 4,4'-метилендифенилдиизоцианат (4,4-MDI), 2,4'-метилендифенилдиизоцианат (2,4-MDI), 2,2'-диизоцианатодифенилметан (2,2-MDI), дифенилметандиизоцианат (MDI), 3,3'-диметил-4,4'-бифениленизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-бифенилендиизоцианат, 1-[(2,4-диизоцианатофенил)метил]-3-изоцианато-2-метилбензол, 2,4,6-триизопропил-м-фенилендиизоцианат, 4,4'-метилендициклогексилдиизоцианат (H12MDI) и их комбинацию.

Дополнительные примеры подходящих ароматических диизоцианатов включают 1,3-фенилендиизоцианат, 1,4-фенилендиизоцианат, 2,6-толуолдиизоцианат (2,6-ТДИ), 2,4-толуолдиизоцианат (2,4-ТДИ), смесь 2,4-ТДИ и 2,6-ТДИ, 1,5-диизоцианатонафталин, дифенилоксид-4,4'-диизоцианат, 4,4'-метилендифенилдиизоцианат (4,4-MDI), 2,4'-метилендифенилдиизоцианат (2,4-MDI), 2,2'-диизоцианатодифенилметан (2,2-MDI), дифенилметандиизоцианат (MDI), 3,3'-диметил-4,4'-бифениленизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-бифенилендиизоцианат, 1-[(2,4-диизоцианатофенил)метил]-3-изоцианато-2-метилбензол и 2,4,6-триизопропил-м-фенилендиизоцианат.

Уретансодержащие аддукты с концевыми изоцианатными группами могут быть получены, например, взаимодействием серосодержащего аддукта с концевыми гидроксильными группами такого, как полииоэфир с концевыми гидроксильными группами формулы (12a) и формулы (12b) с соединением с концевой изоцианатной группой и группой, которая может реагировать с концевыми гидроксильными группами полииоэфиров формулы (19a) и формулы (19b), таким как диизоцианат.

В некоторых осуществлениях, аддукты уретансодержащего полииоэфира с концевыми изоцианатными группами могут быть получены, например, взаимодействием аддукта полииоэфира с концевыми гидроксильными группами формулы (19a) или формулы (19b) с диизоцианатом, таким как TDI, Isonate™ 143L

(дифенилметандиизоцианат модифицированный поликарбодиимидом), Desmodur® N3400 (1,3-диазетидин-2,4-дион, 1,3-бис(6-изоцианатогексил)-), IDPI (изофорондиизоцианат), или Desmodur® W (H12MDI) необязательно в присутствии катализатора, такого как

дилаурат дибутилолова в органическом растворителе, таком как бензоилхлорид, при температуре около 70-80°C для получения соответствующего уретансодержащего аддукта политииоэфира с концевыми изоцианатными группами формулы (13a), (13b), (15a) и (15b).

В некоторых осуществлениях фрагмент  $-C(=O)-NH-R^{20}-NH-C(=O)-$  может быть получен из диизоцианата формулы (21):



В некоторых осуществлениях серосодержащий аддукт с концевыми гидроксильными группами включает продукт реакции реагентов, включающих серосодержащий аддукт с тиольными концевыми группами и гидроксивиниловый эфир.

В некоторых осуществлениях серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами включает форполимер политииоэфира с концевыми тиольными группами, форполимер полисульфида с концевыми тиольными группами или их комбинацию.

Подходящие серосодержащие форполимеры с концевыми тиольными группами для использования при получении уретансодержащих форполимеров с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включают любые раскрытые в заявке, такие как серосодержащие полимеры с концевыми тиольными группами формулы (6), формулы (7a) и формулы (7b).

В некоторых осуществлениях серосодержащий аддукт с концевыми гидроксильными группами может быть получен взаимодействием серосодержащего аддукта с концевыми тиольными группами с гидроксивинильным эфиром.

В некоторых осуществлениях, гидроксивинильные эфиры могут быть использованы для функционализации серосодержащего аддукта с концевыми тиольными группами группой, реагирующей с изоцианатной группой. В некоторых осуществлениях гидроксифункционализированный виниловый эфир имеет структуру формулы (22):



в которой  $t$  является целым числом 2-10.

Примеры подходящих виниловых эфиров с гидроксильными функциональными группами, пригодных для реакции с серосодержащими форполимерами с концевыми тиольными группами, включают моновиниловый эфир 1,4-циклогександиметилола, 1-метил-3-гидроксипропилвиниловый эфир, 4-гидроксипропилвиниловый эфир и их комбинацию. В некоторых осуществлениях виниловый эфир с гидроксильными функциональными группами является 4-гидроксипропилвиниловым эфиром.

В некоторых осуществлениях уретансодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, могут быть получены по трехстадийной реакции. Последовательность реакций включает получение уретансодержащего аддукта с концевыми изоцианатными группами с последующей блокировкой концевых изоцианатных групп полифункциональным акцептором Михаэля. Специалистам в данной области техники понятно, что другие химические реакции могут быть использованы для синтеза раскрытых уретансодержащих форполимеров с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля. Например, вместо использования серосодержащего форполимера с концевыми тиольными группами, серосодержащий форполимер с концевым алкенилом может быть использован и связан с полиизоцианатом диамином. Таким образом, соответствующие методы синтеза, исходные и промежуточные продукты при условии, что уретансодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включает уретан- и серосодержащую

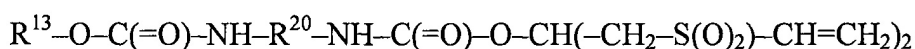
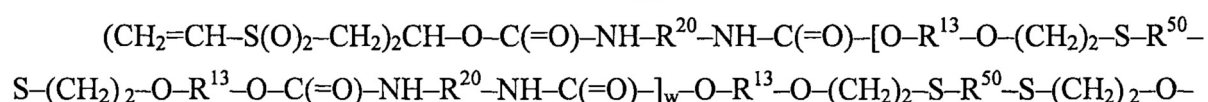
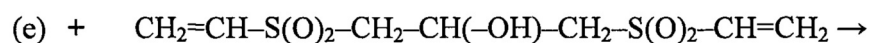
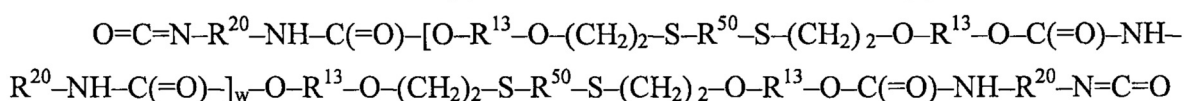
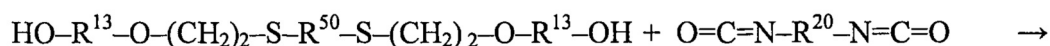
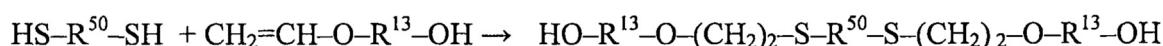
основную цепь, имеющую уретановые группы блокированные полифункциональным акцептора Михаэля.

На первой стадии серосодержащий аддукт с концевыми тиольными группами может быть приведен во взаимодействие с гидроксивиниловым эфиром для получения серосодержащего аддукта с концевыми гидроксильными группами. Реакцию можно проводить при повышенной температуре в присутствии свободнорадикального инициатора.

На второй стадии серосодержащий аддукт с концевыми гидроксильными группами может быть приведен во взаимодействие с полиизоцианатом, таким как диизоцианат, для получения уретансодержащего аддукта с концевыми изоцианатными группами. Реакцию можно проводить при повышенной температуре в присутствии катализатора на основе олова.

На третьей стадии уретансодержащий аддукт с концевыми изоцианатными группами может быть приведен во взаимодействие с полифункциональным акцептором Михаэля для получения полифункционального уретансодержащего форполимера с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, настоящего изобретения. Реакцию можно проводить при повышенной температуре в присутствии катализатора на основе олова.

Пример подходящей последовательности реакций следующий:



где  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{30}$ ,  $\text{R}^{50}$  и  $\text{R}^{60}$  определены в описании. Пример последовательности реакций показан на фиг. 1. Последовательность реакций, представленная выше и на фиг. 1 (указанная фиг. имеется в другой заявке - 1611433), начинается с реакции дитиола. В некоторых осуществлениях реакция может начинаться с реакции политиола, такого как тритиол, или смеси политиолов, такой как комбинация дитиолов и тритиолов.

Композиции по настоящему изобретению включают один или несколько фосфинных катализаторов, таких как катализаторы на основе третичного фосфина.

В некоторых осуществлениях изобретения фосфинный катализатор имеет структуру формулы (23):



где  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  каждый независимо выбран из  $C_{1-12}$  алкила, замещенного  $C_{1-12}$  алкил,  $C_{6-12}$  арила, замещенного  $C_{6-12}$  арила,  $C_{3-12}$  циклоалкила, замещенного  $C_{3-12}$  циклоалкила,  $C_{6-12}$  ариалкила и замещенного  $C_{6-12}$  ариалкила. В некоторых

5 осуществлениях  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  независимо выбраны из  $C_{1-6}$  алкила и гидрокси-замещенного  $C_{1-6}$  алкила. В некоторых осуществлениях  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  независимо выбраны из  $C_{1-6}$  алкила и в некоторых осуществлениях н-гидроксил-замещенного  $C_{1-6}$  алкила.

10 В некоторых осуществлениях фосфинный катализатор включает трехзамещенный фосфин, имеющий, по меньшей мере, один заместитель, который является алкильной группой. Остальные заместители фосфина могут быть любой комбинацией арильной, циклоалкильной и/или алкильной групп. Например, два заместителя фосфина могут быть алкильными группами, имеющими четыре или более атомов углерода, часто шесть или более атомов углерода, и один заместитель может быть арильной группой.

15 Альтернативно все три заместителя могут быть алкильными группами, такими как алкильные группы, имеющие шесть или более атомов углерода. Подходящие примеры фосфинного катализатора включают трибутилфосфин, триизобутилфосфин, три-трет-бутилфосфин, триоктилфосфин, трис(2,4,4-триметилпентил)фосфин, трициклопентилфосфин, трициклогексилфосфин, три-н-октилфосфин, три-н-додецилфосфин, трифенилфосфина и диметилфенилфосфин.

20 В некоторых осуществлениях подходящий фосфинный катализатор включает гидрокси-замещенный  $C_{1-6}$  алкил фосфинный катализатор, где каждый  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  имеет структуру  $HO-(CH_2)_n-$ , где  $n$  является целым числом 1-6. В некоторых осуществлениях фосфинный катализатор выбран из трис(2-гидроксиэтил)фосфина, трис(3-гидроксипропил)фосфина, трис(4-гидроксibuтил)фосфина, трис(5-гидроксипентил)фосфина и трис(6-гидроксигексил)фосфина.

30 Фосфинные катализаторы являются коммерчески доступными или могут быть получены в соответствии со стандартными методами синтеза, такими как реакции Гриньяра алкилгалогенидов с трихлоридом фосфора или каталитическим присоединением алкенов к фосфину.

35 Фосфинный катализатор может быть использован в количестве, достаточном для протекания или ускорения реакции химически активных функциональных групп в реакционной смеси. Количество может варьироваться в зависимости от химического состава используемых реагентов, но, как правило, количество тризамещенного фосфина, используемого в способе по настоящему изобретению составляет 0,1-10 массовых процентов относительно общей массы твердой смолы в реакционной смеси.

40 Композиции по настоящему изобретению могут дополнительно включать один или несколько соединений, являющихся акцептором Михаэля, и/или один или несколько полииолов.

Когда композиция включает полифункциональный мономерный акцептор Михаэля, может быть использован любой подходящий мономерный акцептор Михаэля, имеющий, по меньшей мере, две группы, являющиеся акцептором Михаэля, таким как, например, дивинилсульфон или другие акцепторы Михаэля, включая любой раскрытый в описании.

45 Соединение, являющееся полифункциональным акцептором Михаэля, имеет, по меньшей мере, две группы, акцептора Михаэля. Полифункциональный акцептор Михаэля может иметь среднюю функциональность по акцептору Михаэля 2-6, 2-4, 2-3 и в некоторых осуществлениях 2,05-2,5. В некоторых осуществлениях полифункциональный

акцептор Михаэля является дифункциональным, таким как, дивинилкетон и дивинилсульфон. Соединение, являющееся акцептором Михаэля, с функциональностью более двух, может быть получено взаимодействием соединения, имеющего группу, являющуюся акцептором Михаэля, и группу, реагирующую с концевыми группами полифункционализирующего агента, такого как те, которые раскрыты в описании, с использованием соответствующих условий реакции.

В некоторых осуществлениях, где используется соединение, являющееся акцептором Михаэля, молекулярная масса акцептора Михаэля составляет менее 600 Дальтон, менее 400 Дальтон, и в некоторых осуществлениях менее 200 Дальтон.

В некоторых осуществлениях соединение, являющееся акцептором Михаэля, составляет около 0,5-20% масс. композиции, около 1-10% масс., около 2-8% масс., около 2-6% масс. и в некоторых осуществлениях около 3-5% масс., где % масс. приведены относительно общей массы сухого твердого вещества в композиции.

Политиол может быть небольшой молекулой, такой как соединение, имеющее молекулярную массу менее 400 Дальтон, форполимером или их комбинацией. Например, политиол может быть дитиолом формулы (16), таким как, например, DMDO, политиолом формулы (18) или их комбинацией.

Композиции по настоящему изобретению могут включать один или несколько дополнительных компонентов, пригодных для использования в аэрокосмических герметиках и выбор и количества зависят, по меньшей мере, частично, от необходимых характеристик отвержденного герметика в условиях использования.

В некоторых осуществлениях композиции по настоящему изобретению включают один или более одного усилителя адгезии. Один или несколько усилителей адгезии могут присутствовать в количестве 0,1-15% масс. композиции, менее 5% масс., менее 2% масс. и в некоторых осуществлениях менее 1% масс. относительно общей массы сухой композиции. Примеры усилителей адгезии включают фенольные, такие как Methylon® фенольные смолы, и органосиланы, например, силаны с эпоксидной, меркапто или амино функциональными группами, такие как Silquest® A-187 и Silquest® A-1100. Другие подходящие усилители адгезии известны в данной области техники.

Композиции по настоящему изобретению могут включать один или несколько различных типов наполнителя. Подходящие наполнители включают обычные наполнители известного уровня техники, включая неорганические наполнители, такие как газовая сажа и карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), диоксид кремния, полимерные порошки и легкие наполнители. Подходящие легкие наполнители включают, например, наполнители описанные в US 6,525,168. В некоторых осуществлениях композиция включает 5-60% масс. наполнителя или комбинации наполнителей, 10-50% масс. и в некоторых осуществлениях 20-40% масс. относительно общей сухой массы композиции. Композиции по настоящему изобретению могут дополнительно включать один или несколько красителей, тиксотропных добавок, ускорителей, антипиренов, усилителей адгезии, растворителей, маскирующих агентов или их комбинацию. Как можно видеть, наполнители и добавки, используемые в композиции, могут быть выбраны так, чтобы были совместимыми друг с другом, а также с полимерным компонентом, отвердителем и или катализатором.

В некоторых осуществлениях композиции по настоящему изобретению включают частицы наполнителя низкой плотности. В соответствии с использованием в описании низкая плотность при ссылке на такие частиц означает, что удельная масса частиц составляет не более 0,7, в некоторых осуществлениях не более 0,25 и в некоторых осуществлениях не более 0,1. Подходящие частицы легкого наполнителя часто

соответствуют двум категориям - микросферы и аморфные частицы. Удельная масса микросфер может находиться в диапазоне 0,1-0,7, и включают, например, пенополистирол, микросферы полиакрилатов и полиолефинов и микросферы диоксида кремния с размером частиц в диапазоне 5-100 мкм и удельной массой 0,25 (Eccospheres®).

5 Другие примеры включают микросферы оксида алюминия/диоксида кремния с размером частиц в диапазоне 5-300 мкм и удельной массой 0,7 (Fillite®), микросферы силиката алюминия с удельной массой около 0,45-0,7 (Z-Light®), микросферы карбоната кальция, покрытые сополимером поливинилидена, удельной массы 0,13 (Dualite® 6001AE), и микросферы карбоната кальция, покрытые сополимером акрилонитрила, такие как  
 10 Dualite® E135, имеющие средний размер частиц около 40 мкм и удельную массу 0,135 г/куб. см (Henkel). Наполнители, подходящие для снижения удельной массы композиции, включают, например, полые микросферы, такие как микросферы Expancel® (поставляемые AkzoNobel) или полимерные микросферы низкой плотности Dualite® (поставляемые Henkel). В некоторых осуществлениях композиции по настоящему  
 15 изобретению включают легкие частицы наполнителя, включающие наружную поверхность, покрытую тонким слоем, например, частицы, описанные в US 2010/0041839 в параграфах [0016]-[0052], цитируемая часть которой включена в описание ссылкой.

В некоторых осуществлениях наполнитель низкой плотности составляет менее 2% масс. композиции, менее 1,5% масс., менее 1,0% масс., менее 0,8% масс., менее 0,75%  
 20 масс., менее 0,7% масс. и в некоторых осуществлениях менее 0,5% масс. композиции, где % масс. приведены относительно общей сухой массы твердой композиции.

Примеры электрически непроводящих наполнителей включают материалы, такие как, но без ограничения, карбонат кальция, слюда, полиамид, коллоидный диоксид кремния, порошок молекулярных сит, микросферы, диоксид титана, мел, щелочные  
 25 сланцы, целлюлоза, сульфид цинка, тяжелый шпат, оксиды щелочноземельных элементов, гидроксиды щелочноземельных элементов и т.п. Наполнители также включают материалы с широкой запрещенной зоной, такие как сульфид цинка и неорганические соединения бария. В некоторых осуществлениях электропроводящая основная композиция может включать некоторое количество электрически  
 30 непроводящего наполнителя в диапазоне 2-10% масс. относительно общей массы основной композиции и в некоторых осуществлениях может составлять 3-7% масс. В некоторых осуществлениях композиция отверждающего агента может включать некоторое количество электрически непроводящего наполнителя в диапазоне менее 6% масс. и в некоторых осуществлениях 0,5%-4% масс. относительно общей массы  
 35 композиции отверждающего агента.

Наполнители низкой плотности могут уменьшить удельную массу композиции. В некоторых осуществлениях удельная масса композиции составляет 0,8-1, 0,7-0,9, 0,75-0,85 и в некоторых осуществлениях составляет 0,8. В некоторых осуществлениях, удельная масса композиции составляет менее около 0,9, менее около 0,8, менее около  
 40 0,75, менее около 0,7, менее около 0,65, менее около 0,6 и в некоторых осуществлениях менее около 0,55.

В некоторых осуществлениях композиции по настоящему изобретению включают электропроводящий наполнитель. Электропроводность и экранирование от электромагнитных помех/радиопомех могут быть приданы композиции введением  
 45 проводящих материалов в полимер. Проводящие элементы могут включать, например, металлические или металлизированные частицы, ткани, сетки, волокна и их комбинации. Металл может быть, например, в форме волокна, частиц, хлопьев или сфер. Примеры металлов включают медь, никель, серебро, алюминий, олово и сталь. Другие проводящие

материалы, которые можно использовать для экранирования от электромагнитных помех/радиопомех полимерных композиций, включают проводящие частицы или волокна, включающие углерод или графит. Также могут быть использованы проводящие полимеры, такие как политиофены, полипирролы, полианилин, поли(п-фенилен)винилен, полифениленсульфид, полифенилен и полиацетилен.

Наполнители, используемые для придания электропроводности и экранирования электромагнитных помех/радиопомех полимерных композиций, хорошо известны в данной области техники. Примеры электропроводящих наполнителей включают электропроводящие наполнители на основе благородных металлов, такие как чистое серебро; благородные металлы с покрытием из благородных металлов, такие как серебро покрытое золотом; неблагородные металлы с покрытием из благородных металлов, такие как покрытые серебром медь, никель или алюминий, например, плакированные серебром ядра частиц алюминия или частицы меди, покрытые платиной; покрытые благородным металлом стекло, пластик или керамика, такие как посеребренные стеклянные микросферы, пористые благородным металлом алюминий или пластиковые микросферы; слюда; и другие подобные проводящие наполнители с благородными металлами. Материалы на основе неблагородного металла также может быть использованы и включают, например, неблагородные металлы с покрытием из неблагородных металлов, таких как покрытые медью частицы железа или медь с никелевым покрытием; неблагородные металлы, например, медь, алюминий, никель, кобальт; неметаллы, покрытые неблагородным металлом, например, графит с никелевым покрытием и неметаллические материалы, такие как газовая сажа и графит. Комбинации электрически проводящих наполнителей также могут быть использованы для достижения искомых проводимости, экранирования от электромагнитных помех/радиопомех, твердости и других свойств, подходящих для конкретного применения.

Форма и размер электропроводящих наполнителей, используемых в композициях по настоящему изобретению, могут быть любой подходящей формой и размером для обеспечения экранирования от электромагнитных помех/радиопомех отвержденной композиции. Например, наполнители могут иметь любую форму, которая обычно используется в производстве электропроводящих наполнителей, включая сферическую, чешуек, пластинок, частиц, порошка, неправильную, волокна и т.п. В некоторых композициях герметика по настоящему изобретению основная композиция может включать графит с Ni-покрытием в виде частиц, порошка или чешуек. В некоторых осуществлениях количество графита с Ni-покрытием в основной композиции может составлять 40-80% масс. и в некоторых осуществлениях может составлять 50-70% масс. относительно общей массы основной композиции. В некоторых осуществлениях электропроводящий наполнитель может включать Ni волокно. Ni волокно может иметь диаметр в диапазоне 10-50 мкм и длину в диапазоне 250-750 мкм. Основная композиция может включать, например, количество Ni волокна в диапазоне 2-10% масс. и в некоторых осуществлениях 4-8% масс., относительно общей массы основной композиции.

Углеродные волокна, в частности, графитированные углеродные волокна, также могут быть использованы для придания электропроводности композиции по настоящему изобретению. Углеродные волокна, сформированные методом пиролиза в паровой фазе и графитированные термообработкой, и которые являются полыми или сплошными с диаметром волокна в диапазоне от 0,1 микрона до нескольких микрон, имеют высокую электрическую проводимость. Как описано в US 6,184,280, углеродное микроволокно, нанотрубки или углеродные фибриллы, имеющие наружный диаметр от менее 0,1 мкм

до десятков нанометров могут быть использованы в качестве электропроводящих наполнителей. Пример графитированного волокна, пригодного для проводящих композиций по настоящему изобретению включает PANEX® 30MF (Zoltek Companies, Inc., St. Louis, Mo), круглое волокно диаметром 0,921 мкм, имеющее электрическое сопротивление  $0,00055 \Omega \cdot \text{см}$ .

Средний размер частиц электропроводящего наполнителя может быть в диапазоне, пригодном для придания электропроводности композиции на основе полимера. Например, в некоторых осуществлениях размер частиц одного или нескольких наполнителей может составлять 0,25-250 мкм и в некоторых осуществлениях может составлять 0,25-75 мкм и в некоторых осуществлениях может составлять 0,25-60 мкм. В некоторых осуществлениях композиция по настоящему изобретению может включать Ketjen Black EC-600 JD (Akzo Nobel, Inc., Chicago, IL), электропроводящую газовую сажу, характеризующуюся поглощением йода 1000-11500 мг/г (метод испытания J0/84 -5) и объемом пор  $480\text{--}510 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  (по абсорбции DBP, КТМ 81-3504). В некоторых осуществлениях наполнитель, электропроводящая газовая сажа, является Black Pearls 2000 (Cabot Corporation, Boston, Mass.).

В некоторых осуществлениях электропроводящие полимеры могут быть использованы для придания или изменения электропроводности композиций по настоящему изобретению. Полимеры, имеющие атомы серы, включенные в ароматические группы или смежные с двойными связями, например, в полифениленсульфиде и политиофене, как известно, являются электропроводящими. Другие электропроводящие полимеры включают, например, полипирролы, полианилин, поли(п-фенилен)винил и полиацетилен. В некоторых осуществлениях серосодержащие полимеры, образующие основную композицию, могут быть полисульфидами и/или политиозфирами. Таким образом, серосодержащие полимеры могут включать серосодержащие ароматические группы и атом серы, смежный с сопряженными двойными связями, такие как группы винилциклогексен-димеркаптодиоксаоктана, для повышения электропроводности композиций по настоящему изобретению.

Композиции по настоящему изобретению могут включать более одного электропроводящего наполнителя и несколько электропроводящих наполнителей могут быть одинаковыми или различаться по материалу и/или форме. Например, композиция герметика может включать электропроводящие Ni волокна и электропроводящий графит с никелевым покрытием в форме порошка, частиц или хлопьев. Количество и тип электропроводящего наполнителя могут быть выбраны для получения композиции герметика, который при отверждении имеет поверхностное сопротивление слоя (четырёхточечное сопротивление) менее  $0,50 \Omega/\text{см}^2$  и в некоторых осуществлениях поверхностное сопротивление слоя менее  $0,15 \Omega/\text{см}^2$ . Количество и тип наполнителя также могут быть выбраны для обеспечения эффективного экранирования электромагнитных помех/радиопомех в диапазоне частот от 1 МГц до 18 ГГц отверстия, герметизированного композицией герметика по настоящему изобретению.

Коррозия, вызванная образованием микропар разнородных металлических поверхностей и проводящих композиций настоящего изобретения, может быть сведена к минимуму или предотвращена добавлением ингибиторов коррозии в композицию и/или выбором соответствующих проводящих наполнителей. В некоторых осуществлениях ингибиторы коррозии включают хромат стронция, хромат кальция, хромат магния и их комбинации. US 5,284,888 и US 5,270,364 раскрывают использование ароматических триазолов для ингибирования коррозии алюминиевых и стальных поверхностей. В

некоторых осуществлениях расходуемый акцептор кислорода, такой как Zn может быть использован в качестве ингибитора коррозии. В некоторых осуществлениях ингибитор коррозии может составлять менее 10% масс. общей массы электропроводящей композиции. В некоторых осуществлениях ингибитор коррозии может составлять 2-8% масс. общей массы электропроводящей композиции. Коррозия между разнородными металлическими поверхностями также может быть сведена к минимуму или предотвращена выбором типа, количества и свойств проводящих наполнителей, включенных в композицию.

В некоторых осуществлениях серосодержащие форполимеры с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, и форполимеры с концевыми тиольными группами составляют около 50-90% масс. композиции, около 60-90% масс., около 70-90% масс. и в некоторых осуществлениях около 80-90% масс. композиции, где % масс. приведены относительно общей массы сухого твердого вещества композиции.

Композиции по настоящему изобретению могут быть использованы, например, в уплотняющих составах, покрытиях, герметиках и заливочных композициях. Герметик включает композицию, которая может давать пленку, способную выдерживать рабочие условия, такие как влажность и температура, и, по меньшей мере, частично блокировать перенос материалов, таких как вода, топливо и другие жидкости и газы. Композиция покрытия включает покрытие, которое нанесено на поверхность подложки, например, для улучшения свойств подложки, таких как внешний вид, адгезия, смачиваемость, стойкость к коррозии, износостойкость, стойкость к воздействию топлива и/или стойкость к истиранию. Заливочная композиция включает материал, используемый в электронных блоках для обеспечения стойкости к ударам и вибрации и исключения попадания влаги и корродирующих веществ. В некоторых осуществлениях композиции герметиков по настоящему изобретению пригодны, например, в качестве аэрокосмических герметиков и в качестве прокладок для топливных баков.

В некоторых осуществлениях композиции, такие как герметики, могут быть выполнены в виде многокомпонентных композиций, таких как двухкомпонентные композиции, в которых одна упаковка включает один или несколько компонентов, включающих, по меньшей мере, две концевые группы, реагирующие с группами, являющимися акцептором Михаэля, и вторая упаковка включает один или несколько акцепторов Михаэля. Добавки и/или другие материалы могут быть добавлены в любую упаковку при необходимости. Две упаковки могут быть объединены и смешаны перед использованием. В некоторых осуществлениях жизнеспособность объединенной композиции составляет, по меньшей мере, 12 часов, по меньшей мере, 24 часа, по меньшей мере, 48 часов и в некоторых осуществлениях более 48 часов.

В двухкомпонентных композициях один или несколько фосфинных катализаторов с контролируемым высвобождением могут быть включены в любой компонент или в оба компонента. В некоторых осуществлениях катализатор с контролируемым высвобождением может быть третьим компонентом, который смешивают с серосодержащим форполимером с концевыми тиольными группами и серосодержащим форполимером с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, перед использованием. В некоторых осуществлениях композиции предложены в виде однокомпонентной композиции. Такие однокомпонентные композиции поддерживаются и хранятся в таких условиях, при которых катализатор с контролируемым высвобождением по существу не высвобождается. Например, композиция, включающая светочувствительный катализатор может быть защищена от УФ-излучения, катализатор, высвобождаемый под действием влаги, может быть изолирован от влаги и заморожен

и композицию, включающую матрицу инкапсулирования, можно хранить при температуре ниже температуры плавления полимера матрицы инкапсулирования.

Композиции, включая герметики по настоящему изобретению, могут быть нанесены на любую из различных подложек. Примеры подложек, на которые может быть нанесена композиция, включают металлы, такие как титан, нержавеющая сталь и алюминий, которые могут быть анодированными, грунтованными, с органическим покрытием или хроматным покрытием; эпоксидный материал; уретановый материал; графит; композитный стеклопластик; Kevlar®; акриловые материалы; и поликарбонаты. В некоторых осуществлениях композиции по настоящему изобретению могут быть нанесены на покрытие на подложку, такую как полиуретановое покрытие.

Композиции по настоящему изобретению могут быть нанесены непосредственно на поверхность подложки или на подложку с помощью любого подходящего способа нанесения покрытия, известного специалистам в данной области техники.

Кроме того, предложены способы герметизации отверстия с использованием композиции по настоящему изобретению. Эти способы включают, например, нанесение композиции по настоящему изобретению на поверхность для герметизации отверстия и отверждение композиции. В некоторых осуществлениях способ герметизации отверстия включает (а) нанесение композиции герметика по настоящему изобретению на одну или несколько поверхностей, определяющих отверстие, (b) объединение поверхностей, определяющих отверстие, и (с) отверждение герметика для получения герметизированного отверстия.

В некоторых осуществлениях способы использования композиции по настоящему изобретению включают нанесение композиции на подложку; и отверждение композиции для получения отвержденного герметика. В некоторых осуществлениях способы использования композиции по настоящему изобретению включают нанесение композиции на подложку, в которой фосфинный катализатор включает инкапсулированный фосфинный катализатор с контролируемым высвобождением; активирование фосфинного катализатора; и отверждение для получения отвержденного герметика.

В некоторых осуществлениях, композиция может быть отверждена в условиях окружающей среды, условия окружающей среды относятся к температуре 20-25°C и атмосферной влажности. В некоторых осуществлениях композиция может быть отверждена в условиях, охватывающих температуру 0-100°C и влажность 0-100% относительной влажности. В некоторых осуществлениях композиция может быть отверждена при более высокой температуре, например, по меньшей мере, 30°C, по меньшей мере, 40°C и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 50°C. В некоторых осуществлениях композиция может быть отверждена при комнатной температуре, например, 25°C. В некоторых осуществлениях композиция может быть отверждена при воздействии актиничного излучения, такого как ультрафиолетовое излучение. Как будет также понятно, что способы могут быть использованы для герметизации отверстия на аэрокосмических аппаратах, включая авиационные и аэрокосмические аппараты.

В некоторых осуществлениях композиция достигает отверждения без отлипа за время менее около 1 часа, менее около 2 часов, менее около 4 часов, менее около 6 часов и в некоторых осуществлениях менее около 412 часов, после пригодного срока службы композиции.

Время формирования пригодного уплотнения с помощью отверждаемых композиций по настоящему изобретению может зависеть от нескольких факторов, как может быть понятно специалистам в данной области техники, и как это определено требованиями

применимых стандартов и технических условий. В общем, адгезионная прочность отверждаемых композиций по настоящему изобретению достигается в течение 24-30 часов, и 90% полной адгезионной прочности достигаются за 2-3 дня после смешивания и нанесения на поверхность. В общем, полная адгезионная прочность, а также другие свойства отвержденных композиций по настоящему изобретению будут полностью достигнуты в течение 7 дней после смешения и нанесения отверждаемой несколько поверхностей, определяющих отверстие, (b) объединение поверхностей, определяющих отверстие, и (c) отверждение герметика для получения герметезированного отверстия.

В некоторых осуществлениях способы использования композиции по настоящему изобретению включают нанесение композиции на подложку; и отверждение композиции для получения отвержденного герметика. В некоторых осуществлениях способы использования композиции по настоящему изобретению включают нанесение композиции на подложку, в которой фосфинный катализатор включает инкапсулированный фосфинный катализатор с контролируемым высвобождением; активирование фосфинного катализатора; и отверждение для получения отвержденного герметика.

В некоторых осуществлениях, композиция может быть отверждена в условиях окружающей среды, условия окружающей среды относятся к температуре 20-25°C и атмосферной влажности. В некоторых осуществлениях композиция может быть отверждена в условиях, охватывающих температуру 0-100°C и влажность 0-100% относительной влажности. В некоторых осуществлениях композиция может быть отверждена при более высокой температуре, например, по меньшей мере, 30°C, по меньшей мере, 40°C и в некоторых осуществлениях, по меньшей мере, 50°C. В некоторых осуществлениях композиция может быть отверждена при комнатной температуре, например, 25°C. В некоторых осуществлениях композиция может быть отверждена при воздействии актиничного излучения, такого как ультрафиолетовое излучение. Как будет также понятно, что способы могут быть использованы для герметизации отверстия на аэрокосмических аппаратах, включая авиационные и аэрокосмические аппараты.

В некоторых осуществлениях композиция достигает отверждения без отлипа за время менее около 1 часа, менее около 2 часов, менее около 4 часов, менее около 6 часов и в некоторых осуществлениях менее около 412 часов, после пригодного срока службы композиции.

Время формирования пригодного уплотнения с помощью отверждаемых композиций по настоящему изобретению может зависеть от нескольких факторов, как может быть понятно специалистам в данной области техники, и как это определено требованиями применимых стандартов и технических условий. В общем, адгезионная прочность отверждаемых композиций по настоящему изобретению достигается в течение 24-30 часов, и 90% полной адгезионной прочности достигаются за 2-3 дня после смешивания и нанесения на поверхность. В общем, полная адгезионная прочность, а также другие свойства отвержденных композиций по настоящему изобретению будут полностью достигнуты в течение 7 дней после смешения и нанесения отверждаемой среды в JRF типа 1. Другие свойства, диапазоны и/или пороговые значения могут быть подходящими для других применений герметиков.

В некоторых осуществлениях, таким образом, композиции по настоящему изобретению являются стойкими к воздействию топлива. В соответствии с использованием в описании термин "стойкий к воздействию топлива" означает, что композиция, при нанесении на подложку и отверждении может обеспечить отвержденный продукт, например, герметик, объемный процент набухания которого не более 40%, в

некоторых случаях не более 25%, в некоторых случаях не более 20%, в других случаях не более 10%, после погружения на одну неделю при 140°F (60°C) и давлении окружающей среды в стандартную реактивную жидкость (JRF) типа I в соответствии с методами, аналогичными описанным в ASTM D792 (американского общества по  
5 испытанию материалов) или AMS 3269 (технические условия на аэрокосмические материалы). Стандартная реактивная жидкость JRF типа I, используемая для определения стойкости к воздействию топлива, имеет следующий состав: толуол: 28±1% об.; циклогексан (технический): 34±1% об.; изоктан: 38±1% об.; и третичный дибутилдисульфид: 1±0,005% об. (см. AMS 2629, опубликованные 1 июля 1989, § 3.1.1  
10 и т.д., имеющиеся в SAE (Общество автомобильных инженеров)).

В некоторых осуществлениях композиции по настоящему изобретению дают отвержденный продукт, например в виде герметика, с удлинением при растяжении, по меньшей мере, 100% и пределом прочности при растяжении, по меньшей мере, 400 psi при измерении в соответствии с методикой, описанной в AMS 3279, § 3.3.17.1, методика  
15 испытаний AS5127/1, § 7.7.

В некоторых осуществлениях композиции дают отвержденный продукт, например, герметик с прочностью соединения внахлестку при сдвиге более 200 psi, например, по меньшей мере, 220 psi, по меньшей мере, 250 psi и, в некоторых случаях, по меньшей мере, 400 psi, при измерении в соответствии с методикой, описанной в SAE AS5127/1  
20 параграф 7.8.

В некоторых осуществлениях отвержденный герметик, включающий композицию по настоящему изобретению, соответствует или превышает требования для аэрокосмических герметиков, предусмотренные AMS 3277.

Также раскрыты отверстия, включая отверстия аэрокосмических аппаратов,  
25 герметизированные композициями по настоящему изобретению.

В некоторых осуществлениях электропроводящая композиция герметика по настоящему изобретению имеет следующие свойства, измеренные при комнатной температуре после выдерживания при 500°F в течение 24 часов: поверхностное удельное сопротивление менее 1 Ом/квадрат, предел прочности при растяжении более 200 psi,  
30 относительное удлинение более 100%, и 100% когезионное разрушение, измеренные в соответствии с MIL-C-27725.

В некоторых осуществлениях отвержденный герметик по настоящему изобретению имеет следующие свойства после отверждения в течение 2 дней при комнатной температуре, 1 день при 140°F и один день при 200°F: сухая твердость 49, предел  
35 прочности при растяжении 428 psi и относительное удлинение 266%; и после 7 дней в JRF, твердость 36, предел прочности при растяжении 312 psi и относительное удлинение 247%.

В некоторых осуществлениях композиции по настоящему изобретению характеризуются твердостью по Шору А (7 дней отверждения) более 10, более 20, более  
40 30 и в некоторых осуществлениях более 40; предел прочности при растяжении более 10 psi, более 100 psi, более 200 psi и в некоторых осуществлениях более 500 psi; относительное удлинение более 100%), более 200%, более 500%) и в некоторых осуществлениях более 1000%; и набухание после воздействия JRF (7 дней) менее 20%.

#### Примеры

45 Осуществления по настоящему изобретению далее проиллюстрированы следующими примерами, которые описывают синтез, свойства и применения некоторых серосодержащих форполимеров с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, форполимеров с концевыми тиольными группами и фосфинных катализаторов.

Специалистам в данной области техники очевидно, что многие модификации как материалов, так и способов могут быть осуществлены без выхода из объема притязаний настоящего изобретения.

#### Пример 1

- 5 Синтез форполимера политиоэфира с тиольными концевыми группами  
Триаллилцианурат (6,0 фунтов) и димеркаптодиоксаоктан (DMDO) (169 фунтов) загружают в реактор на 50 галлонов. Реактор оборудован мешалкой, газовым вводом и термометром. Начинают перемешивание. Реактор продувают сухим азотом. Реакционную смесь нагревают до 76°C. Раствор радикального инициатора Vazo®-67  
10 в дивиниловом эфире диэтиленгликоля (126 фунтов) вводят в реакционную смесь в течение 2 часов при поддержании температуры 66-76°C. После добавления дивинилового эфира температуру реакционной смеси повышают до 84°C. Реакционную смесь охлаждают до 74°C и с интервалом в 1 час девять порций Vazo®-67 (в общей сложности 0,2 фунта) добавляют при поддержании температуры на уровне 74-77°C. Реакционную  
15 смесь затем нагревают при 100°C в течение 2 ч, охлаждают до 80°C и откачивают при 68-80°C/5-7 мм рт.ст. в течение 1,75 часа для получения полимера с тиольными концевыми группами.

#### Пример 2

- Синтез форполимера с концевыми группами винилсульфона  
20 Форполимер с концевыми тиольными группами примера 1 (3332,4 г), дивинилсульфон (260,53 г), толуол (417,08 г) и Polycat® 8 (1,80 г, поставляемый Air Products and Chemicals) загружают в пятилитровую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и термопарой. Смесь перемешивают в течение 5 часов. Смесь затем нагревают до 95°C под вакуумом для удаления толуола и Polycat® 8, чтобы получить форполимер  
25 политиоэфира с концевыми группами винилсульфона.

#### Пример 3

##### Рецептура герметика

- Форполимер политиоэфира с концевыми группами винилсульфона примера 2 (8,40 г), Т-5314 (13,00 г, форполимер с тиольными концевыми группами, поставляемый PRC-  
30 DeSoto International, Inc., Sylmar, CA), и Cytop® 208 (0,0642 г, тригидроксипропилфосфин, поставляемый Cytec) загружают в 60-граммовый пластиковый контейнер. Смесь перемешивают в высокоскоростном смесителе в течение 60 секунд при 2300 об/мин. Смесь хранят в контейнере. Через четыре дня смесь отверждается до 15 единиц твердости по Шору.

- 35 Сравнительный пример 4

##### Рецептура герметика

- Форполимер примера 2 (8,40 г) и Т-5314 (13,00 г, форполимер с тиольными концевыми группами, поставляемый PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA) загружают в 60-граммовый пластиковый контейнер. Смесь перемешивают в высокоскоростном  
40 смесителе в течение 60 секунд при 2300 об/мин. Смесь хранят в контейнере. Через 10 дней смесь оставалась пастообразной и не отвержденной.

#### Пример 5

- Катализируемое отверждение реакцией присоединения по Михаэлю Композицию готовят объединением политиоэфиров с тиольными концевыми группами (222,12 г, Permapol 3.1E, поставляемый PRC-DeSoto International), НВ-40 (5,29 г) и тунгового масла (2,84 г). 24,2 г композиции политиоэфира объединяют с 0,04% масс. триоктилфосфина и затем смешивают с 0,80 г винилсульфона. Образец материала распределяют и отверждают при комнатной температуре. Твердость, измеренная во время отверждения,

показана на фиг. 1.

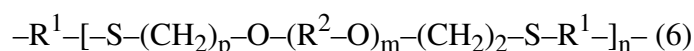
Наконец, следует отметить, что существуют альтернативные способы реализации осуществлений, раскрытых в описании. Соответственно, настоящие осуществления должны рассматриваться как иллюстративные, а не ограничительные. Кроме того, формула изобретения не должна ограничиваться параметрами, указанными в заявке, и предоставляет право в полном объеме притязаний и их эквивалентов.

# (57) Формула изобретения

1. Герметизирующая композиция, включающая:

(а) серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля;

(b) серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами, где форполимер полиитиоэфира с концевыми тиольными группами включает основную цепь со структурой формулы (6):



в которой

каждый  $R^1$  независимо выбран из  $C_{2-10}$  алкандиила,  $C_{6-8}$  циклоалкандиила,  $C_{6-10}$  алканциклоалкандиила,  $C_{5-8}$  гетероциклоалкандиила и  $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$ , где

s является целым числом 2-6;

q является целым числом 1-5;

r является целым числом 2-10;

каждый  $R^3$  независимо выбран из водорода и метила; и

каждый X независимо выбран из -O-, -S-, -NH- и -N(-CH<sub>3</sub>)-;

каждый  $R^2$  независимо выбран из  $C_{1-10}$  алкандиила,  $C_{6-8}$  циклоалкандиила,  $C_{6-14}$  алканциклоалкандиила и  $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$ , где s, q, r,  $R^3$  и X имеют значения,

определённые для  $R^1$ ;

m является целым числом 0-50;

n является целым числом 1-60; и

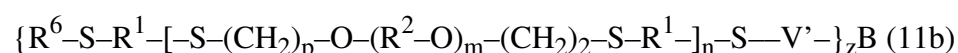
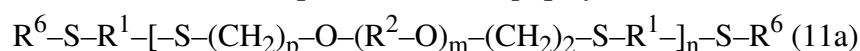
p является целым числом 2-6; и

(с) фосфинный катализатор.

2. Композиция по п. 1, где серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включает серосодержащий форполимер с концевыми группами винилсульфона.

3. Герметизирующая композиция, содержащая:

(а) серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включающий форполимер полиитиоэфира с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, формулы (11a), форполимер полиитиоэфира с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, формулы (11b), или их комбинацию:



в которых:

каждый  $R^1$  независимо выбран из  $C_{2-10}$  алкандиила,  $C_{6-8}$  циклоалкандиила,  $C_{6-10}$

алканциклоалкандиила, C<sub>5-8</sub> гетероциклоалкандиила и  $-[(\text{-CHR}^3\text{-})_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{-CHR}^3\text{-})_r\text{-}$ ,  
где

s является целым числом 2-6;

q является целым числом 1-5;

r является целым числом 2-10;

каждый R<sup>3</sup> независимо выбран из водорода и метила; и

каждый X независимо выбран из -O-, -S-, -NH- и -N(-CH<sub>3</sub>)-;

каждый R<sup>2</sup> независимо выбран из C<sub>1-10</sub> алкандиила, C<sub>6-8</sub> циклоалкандиила, C<sub>6-14</sub>  
алканциклоалкандиила и  $-[(\text{-CHR}^3\text{-})_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{-CHR}^3\text{-})_r\text{-}$ , где s, q, r, R<sup>3</sup> и X являются теми,

что определены для R<sup>1</sup>;

m является целым числом 0-50;

n является целым числом 1-60;

p является целым числом 2-6;

B представляет собой ядро z-валентного, полифункционализирующего агента B(-V)<sub>z</sub>,

в котором

z является целым числом 3-6; и

каждый V представляет собой группу, включающую концевую группу, реагирующую  
с тиольной группой; и

каждый -V'- получен по реакции -V с тиолом;

каждый R<sup>6</sup> независимо имеет структуру формулы (13a):



где каждый R<sup>10</sup> независимо выбран из C<sub>1-3</sub> алкандиила;

(b) серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами; и

(c) фосфинный катализатор.

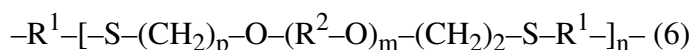
4. Герметизирующая композиция, содержащая:

(a) серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором  
Михаэля, где серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися  
акцептором Михаэля, включает продукты реакции реагентов, включающих:

(i) серосодержащий форполимер; и

(ii) соединение, имеющее концевую группу, являющуюся акцептором Михаэля, и  
группу, которая может вступать в реакцию с концевой группой серосодержащего  
форполимера, где соединение, включающее концевую группу, являющуюся акцептором  
Михаэля, и группу, которая может вступать в реакцию с концевой группой  
серосодержащего форполимера, включает бис(сульфонил)алканол, бисмалеимид или  
их комбинацию;

(b) серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами, где форполимер  
политиоэфира с концевыми тиольными группами включает основную цепь со структурой  
формулы (6):



в которой

каждый R<sup>1</sup> независимо выбран из C<sub>2-10</sub> алкандиила, C<sub>6-8</sub> циклоалкандиила, C<sub>6-10</sub>  
алканциклоалкандиила, C<sub>5-8</sub> гетероциклоалкандиила и  $-[(\text{-CHR}^3\text{-})_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{-CHR}^3\text{-})_r\text{-}$ ,

где

s является целым числом 2-6;  
q является целым числом 1-5;  
r является целым числом 2-10;

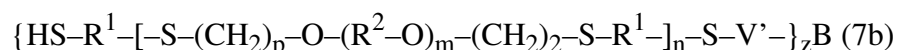
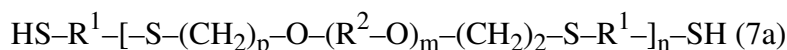
каждый  $R^3$  независимо выбран из водорода и метила; и  
каждый X независимо выбран из -O-, -S-, -NH- и -N(-CH<sub>3</sub>)-;

каждый  $R^2$  независимо выбран из C<sub>1-10</sub> алкандиила, C<sub>6-8</sub> циклоалкандиила, C<sub>6-14</sub>  
алканциклоалкандиила и  $-[(-CHR^3-)_s-X]_q-(-CHR^3-)_r-$ , где s, q, r,  $R^3$  и X имеют значения,  
определённые для  $R^1$ ;

m является целым числом 0-50;  
n является целым числом 1-60; и  
p является целым числом 2-6; и  
(с) фосфинный катализатор.

5. Композиция по п. 4, где серосодержащий форполимер включает политиоэфир с  
тиольными концевыми группами и концевая группа является тиольной группой.

6. Композиция по п. 4, где серосодержащий форполимер включает политиоэфир с  
тиольными концевыми группами, выбранный из полимера политиоэфира с концевыми  
тиольными группами формулы (7a), полимера политиоэфира с концевыми тиольными  
группами формулы (7b) и их комбинации:



в которых каждый  $R^1$  независимо выбран из C<sub>2-10</sub> алкандиила, C<sub>6-8</sub> циклоалкандиила,  
C<sub>6-14</sub> алканциклоалкандиила, C<sub>5-8</sub> гетероциклоалкандиила и  $-[(-CHR^3-)_s-X]_q-$   
 $(-CHR^3-)_r-$ , где

s является целым числом 2-6;  
q является целым числом 1-5;  
r является целым числом 2-10;

каждый  $R^3$  независимо выбран из водорода и метила; и  
каждый X независимо выбран из -O-, -S-, -NH- и -N(-CH<sub>3</sub>)-;

каждый  $R^2$  независимо выбран из C<sub>1-10</sub> алкандиила, C<sub>6-8</sub> циклоалкандиила, C<sub>6-14</sub>  
алканциклоалкандиила и  $-[(-CHR^3-)_s-X]_q-(-CHR^3-)_r-$ , где s, q, r,  $R^3$  и X являются теми,  
что определены для  $R^1$ ;

m является целым числом 0-50;  
n является целым числом 1-60;  
p является целым числом 2-6;

B представляет собой ядро z-валентного, полифункционализирующего агента B(-V)<sub>z</sub>,  
в котором

z является целым числом 3-6; и

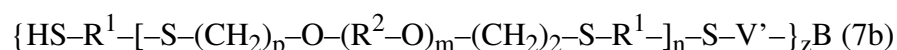
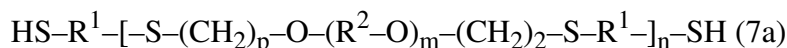
каждый -V представляет собой группу, включающую концевую группу, реагирующую  
с тиольной группой; и

каждый -V'- получен по реакции -V с тиолом.

7. Композиция по п. 4, где соединение, включающее концевую группу, являющуюся акцептором Михаэля, и группу, которая может вступать в реакцию с концевой группой серосодержащего форполимера, включает 1,3-бис(винилсульфонил)-2-пропанол, 1,1'-(метиленди-4,1-фенилен)бисмалеимид или их комбинацию.

8. Композиция по п. 3, где серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами включает политиоэфир с концевыми тиольными группами.

9. Композиция по любому из пп. 1, 3 и 4, где серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами включает политиоэфир с концевыми тиольными группами, выбранный из полимера политиоэфира с концевыми тиольными группами формулы (7a), полимера политиоэфира с концевыми тиольными группами формулы (7b), или их комбинации:



в которых каждый  $\text{R}^1$  независимо выбран из  $\text{C}_{2-10}$  алкандиила,  $\text{C}_{6-8}$  циклоалкандиила,  $\text{C}_{6-14}$  алканциклоалкандиила,  $\text{C}_{5-8}$  гетероциклоалкандиила и  $\text{--}[(\text{--CHR}^3\text{--})_s\text{--X--}]_q\text{--}(\text{--CHR}^3\text{--})_r\text{--}$ , где

s является целым числом 2-6;

q является целым числом 1-5;

r является целым числом 2-10;

каждый  $\text{R}^3$  независимо выбран из водорода и метила; и

каждый X независимо выбран из -O-, -S-, -NH- и -N(-CH<sub>3</sub>)-;

каждый  $\text{R}^2$  независимо выбран из  $\text{C}_{1-10}$  алкандиила,  $\text{C}_{6-8}$  циклоалкандиила,  $\text{C}_{6-14}$  алканциклоалкандиила и  $\text{--}[(\text{--CHR}^3\text{--})_s\text{--X--}]_q\text{--}(\text{--CHR}^3\text{--})_r\text{--}$ , где s, q, r,  $\text{R}^3$  и X являются теми, что определены для  $\text{R}^1$ ;

m является целым числом 0-50;

n является целым числом 1-60;

p является целым числом 2-6;

B представляет собой ядро z-валентного, полифункционализирующего агента  $\text{B}(\text{--V})_z$ , в котором

z является целым числом 3-6; и

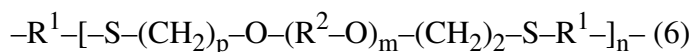
каждый -V представляет собой группу, включающую концевую группу, реагирующую с тиольной группой; и

каждый -V'- получен по реакции -V с тиолом.

10. Герметизирующая композиция, содержащая:

(а) серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, где серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включает уретансодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля;

(b) серосодержащий форполимер с концевыми тиольными группами, где форполимер политиоэфира с концевыми тиольными группами включает основную цепь со структурой формулы (6):



в которой

каждый  $R^1$  независимо выбран из  $C_{2-10}$  алкандиила,  $C_{6-8}$  циклоалкандиила,  $C_{6-10}$  алканциклоалкандиила,  $C_{5-8}$  гетероциклоалкандиила и  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , где

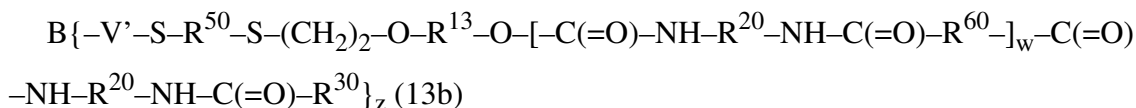
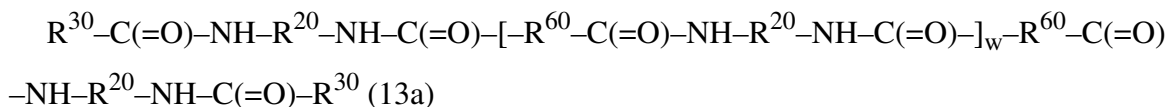
- 5  $s$  является целым числом 2-6;  
 $q$  является целым числом 1-5;  
 $r$  является целым числом 2-10;

каждый  $R^3$  независимо выбран из водорода и метила; и  
 10 каждый  $X$  независимо выбран из  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$  и  $-N(-CH_3)-$ ;

каждый  $R^2$  независимо выбран из  $C_{1-10}$  алкандиила,  $C_{6-8}$  циклоалкандиила,  $C_{6-14}$  алканциклоалкандиила и  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , где  $s$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $R^3$  и  $X$  имеют значения, определённые для  $R^1$ ;

- 15  $m$  является целым числом 0-50;  
 $n$  является целым числом 1-60; и  
 $p$  является целым числом 2-6; и  
 (с) фосфинный катализатор.

11. Композиция по п. 10, где серосодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, включает уретансодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, формулы (13a), уретансодержащий форполимер с концевыми группами, являющимися акцептором Михаэля, формулы (13b), или их комбинацию:



30 в которых

$w$  является целым числом 1 - 100;

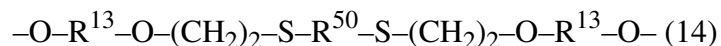
каждый  $R^{13}$  независимо включает  $C_{2-10}$  алкандиил;

каждый  $R^{20}$  независимо включает ядро диизоцианата;

35 каждый  $R^{30}$  независимо включает по меньшей мере одну концевую группу, являющуюся акцептором Михаэля;

каждый  $R^{50}$  независимо включает ядро серосодержащего форполимера;

каждый  $R^{60}$  независимо включает фрагмент, имеющий структуру формулы (14):



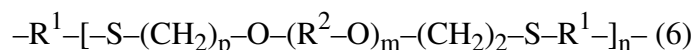
$B$  представляет ядро  $z$ -валентного полифункционализирующего агента  $B(-V)_z$ , в котором  $z$  является целым числом 3-6; и

каждый  $V$  представляет собой фрагмент, включающий концевую группу,

45 реагирующую с тиольной группой; и

каждый  $-V'$  получен по реакции  $-V$  с тиолом.

12. Композиция по п. 11, где каждый  $R^{50}$  имеет структуру формулы (6):



в которой

каждый  $R^1$  независимо выбран из  $C_{2-10}$  алкандиила,  $C_{6-8}$  циклоалкандиила,  $C_{6-14}$  алканциклоалкандиила,  $C_{5-8}$  гетероциклоалкандиила и  $-[(CHR^3-)_s-X-]_q-(CHR^3-)_r-$ ,

где

s является целым числом 2-6;

q является целым числом 1-5;

r является целым числом 2-10;

каждый  $R^3$  независимо выбран из водорода и метила; и

каждый X независимо выбран из -O-, -S- и -NR, где R выбран из водорода и метила;

каждый  $R^2$  независимо выбран из  $C_{1-10}$  алкандиила,  $C_{6-8}$  циклоалкандиила,  $C_{6-14}$

алканциклоалкандиила и  $-[(CHR^3-)_s-X-]_q-(CHR^3-)_r-$ , где s, q, r,  $R^3$  и X являются теми,

что определены для  $R^1$ ;

m является целым числом 0-50;

n является целым числом 1-60; и

p является целым числом 2-6.

13. Композиция по любому из пп. 1, 3, 4 и 11, где фосфинный катализатор включает третичный н-гидрокси-замещённый алкилфосфин.

14. Композиция по любому из пп. 1, 3, 4 и 11, где фосфинный катализатор включает тригидроксипропилфосфин.

15. Композиция по любому из пп. 1, 3, 4 и 11, где композиция включает 0,01-0,4% фосфинного катализатора, где масс.% приведены относительно общей массы твёрдого вещества композиции.

16. Композиция по любому из пп. 1, 3, 4 и 11, приготовленная в качестве герметика.

17. Отверждённый герметик, образованный из композиции по п. 16.

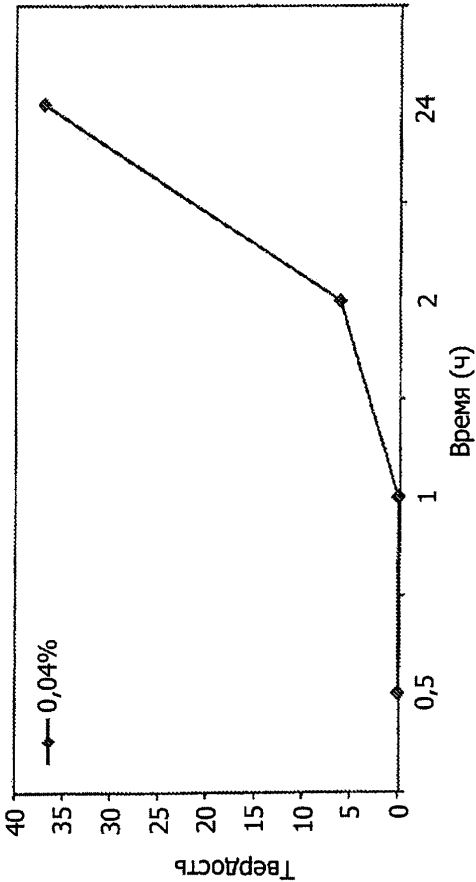
18. Способ применения композиции по п. 16, включающий:

нанесение композиции по п. 16 на подложку; и

отверждение для получения отверждённого герметика.

19. Аэрокосмический аппарат, содержащий отверждённый герметик по п. 17.

1/1



ФИГ. 1