

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 596**

51 Int. Cl.:

C08G 75/00 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
C08G 75/02 (2006.01)
C08G 75/12 (2006.01)
C08L 81/02 (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2020** **E 20184092 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2024** **EP 3760665**

54 Título: **Prepolímeros de politioéteres y sus usos en composiciones endurecibles, en particular, en masillas**

30 Prioridad:

05.07.2019 FR 1907545

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2024

73 Titular/es:

**SOCOMORE (100.0%)
Zone Industrielle du Prat
56000 Vannes, FR**

72 Inventor/es:

**GENTY, SÉBASTIEN;
FAUQUET, GERMAIN y
TINGAUT, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 986 596 T3

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

DESCRIPCIÓN

Prepolímeros de politioéteres y sus usos en composiciones endurecibles, en particular, en masillas

La presente invención se refiere al campo de los selladores, también llamados masillas, a base de politioéteres, y a sus usos, en particular, en el campo de la aeronáutica.

- 5 Estas masillas son productos formados en el lugar utilizando una composición endurecible que comprende un prepolímero y un agente de reticulación / endurecedor.

Las masillas a base de politioéteres ya se conocen por el estado de la técnica, en especial, en el documento US6172179 B1 o más recientemente en las Solicitudes de Patente WO 2018/085650 y WO 2019/010457. Estos politioéteres se preparan, en especial, a partir de prepolímeros obtenidos haciendo reaccionar un tiol con un compuesto que comprende un doble enlace tal como un dieno. Luego, en el momento de la aplicación, dicho prepolímero se pone en presencia de un agente endurecedor seleccionado, en especial, entre las resinas epoxídicas. Estos prepolímeros no comprenden grupos hidroxilo colgantes y, por lo tanto, no presentan las ventajas enlazadas a esta propiedad.

Es más, en las Solicitudes de Patente EP 3444317A1, WO2017/140489A1 y EP3208291A1 se describe la obtención de nanocristales compuestos, es decir, nanocristales en una matriz polimérica, no se describe un prepolímero obtenido por la reacción de un compuesto que comprende grupos tiol y un compuesto que comprende grupos epoxi tal que la relación molar entre el (de los) compuesto(s) de tiol y el (los) compuesto(s) epoxídico(s) esté comprendida entre 3:1 y 4:1.

En el documento WO2019/060559A1 se describe una composición adhesiva que comprende un primer componente del tipo «epoxi», en especial, un «aducto epoxídico» y un segundo componente, que reacciona con el primero, que comprende un politiol y una alcanolamina, en esta Solicitud de Patente no se describe un prepolímero tal como se define según la presente invención.

En el documento WO2018/229583A1 se describen composiciones endurecibles de epoxi/tiol; en los documentos WO2019064103A1 y WO2017/044704A1 se describen composiciones obtenidas a partir de un politiol y un compuesto que comprende insaturación; en el documento WO2019053646A1 se describe la obtención de películas adhesivas a partir de una matriz reticulada (metacrilato) y una composición de epoxi/tiol; en el documento WO2019099347A1 se describe la preparación de resinas de siloxano endurecibles para su uso en fabricación aditiva; en el documento EP3176232A1 se describe una composición formadora de una capa aislante que contiene un aglutinante a base de una mezcla de una resina epoxídica y un compuesto insaturado con compuestos de tiol como agente de endurecimiento, y su uso para la protección contra incendios. En estas solicitudes no se explica un prepolímero obtenido mediante la reacción de un compuesto que comprende grupos tiol y un compuesto que comprende grupos epoxi de manera que la relación molar del (de los) compuesto(s) de tiol y el(los) compuesto(s) epoxídico(s) esté comprendida entre 3:1 y 4:1.

En el documento WO2018085650A1 se describe la preparación de tioéteres poli(alquencilados) que pueden incorporarse en la estructura principal de prepolímeros de politioéteres y que pueden usarse como agentes endurecedores, en especial, como masillas en aeronáutica; en el documento WO2012/042059A1 se describe la preparación de polímeros de tiol-enos. En estas Solicitudes de Patente no se describe la obtención de prepolímeros que comprendan grupos OH secundarios. Asimismo, los expertos en la técnica saben que los polímeros lineales tienen tendencia a hincharse, es decir, a ganar masa o volumen después de una exposición prolongada a hidrocarburos y otros lubricantes. Una de las soluciones propuestas para superar este inconveniente es usar agentes polifuncionales, tales como compuestos que tienen más de dos grupos tiol reactivos, capaces de producir politioéteres que tienen una funcionalidad mayor que 2.

En consecuencia, sigue existiendo la necesidad de nuevos prepolímeros que presenten propiedades particulares, así como de composiciones obtenidas a partir de un prepolímero y un endurecedor tales que al menos uno de los dos presente una funcionalidad media mayor o igual que 2, o tales que la suma de las funcionalidades del prepolímero y del agente reticulante, también llamado endurecedor, sea mayor que 4.

Es más, sigue existiendo la necesidad de nuevas composiciones de masillas que presenten propiedades químicas específicas, adaptadas a las necesidades de la aeronáutica.

Más particularmente, los autores de la presente invención buscaron desarrollar un prepolímero de politioéter que presentara una funcionalidad tiol mayor que 2 para garantizar que el polímero final tenga la forma de una red tridimensional.

Descripción de la invención

Un primer objeto de la presente invención es un prepolímero de politioéter que comprende grupos funcionales tiol (-SH), y que puede obtenerse mediante la reacción de al menos un compuesto T que presenta un número f de funcionalidades tiol seleccionadas del grupo constituido por las funcionalidades 2, 3, 4 y 6, preferiblemente 3, 4 y 6, teniendo al menos un compuesto E que presenta un número g de funcionalidades epoxi seleccionadas del grupo

constituido por las funcionalidades 2 y 3 y por que durante la reacción de al menos un compuesto T y al menos un compuesto E, los compuestos T que comprenden grupos tiol y los compuestos E que comprenden grupos epoxi reaccionan entre sí en una relación de número de grupos tiol por número de grupos epoxi de 3:1 a 4:1.

Por tanto, el prepolímero de politioéter también comprende grupos funcionales hidroxilo (-OH) colgantes.

- 5 El prepolímero de politioéter según la invención presenta una funcionalidad tiol media mayor o igual que 2, preferiblemente mayor o igual que 3, por lo que este prepolímero es capaz de producir polímeros que se desarrollan en tres dimensiones.

10 Según un primer aspecto, el prepolímero de politioéter según la invención presenta una funcionalidad tiol media de 3 a 6 y preferiblemente igual a 3, esta variante preferida permite preparar composiciones que se reticularán para dar una red tridimensional, a una velocidad de reticulación controlable dependiendo de la cantidad de catalizador.

15 Según un segundo aspecto, el prepolímero de politioéter según la presente invención, opcionalmente según el primer aspecto, presenta un peso molecular entre 1000 g/mol y 6000 g/mol, preferiblemente entre 3000 g/mol y 6000 g/mol. La distribución del peso molecular del prepolímero de politioéter se determina mediante cromatografía de exclusión molecular, ventajosamente en columna que separa las masas molares elevadas (1000 g/mol a 2 000 000 g/mol), cuyo disolvente es el tetrahidrofurano (THF).

20 Según un tercer aspecto, el prepolímero de politioéter según la presente invención, opcionalmente según al menos uno de los aspectos primero y segundo, presenta una temperatura de transición vítrea, T_g , de -60 °C a -30 °C, preferiblemente de -40 °C a -35 °C. Se considera que la temperatura de transición vítrea es el inicio de la transición de fase determinada mediante un calorímetro diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). El análisis consiste en escanear de -70 °C a +0 °C a una velocidad de 10 °C/min bajo un flujo constante de nitrógeno conforme a la norma ISO 11357-3:2018.

25 Según un cuarto aspecto, el prepolímero de politioéter según la presente invención, opcionalmente según al menos uno de los aspectos primero, segundo y tercero, presenta una viscosidad de 100 Pa.s a 500 Pa.s, preferiblemente 350 Pa.s. La medición se realiza en un reómetro de geometría cono/plano en un régimen oscilatorio de 0,5 s⁻¹, tal como se define en la norma ISO 11443:2014. Por lo tanto, estos prepolímeros son líquidos a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica.

Un segundo objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar el prepolímero de politioéter según la presente invención que comprende al menos las siguientes etapas:

- 30 - disponer al menos un compuesto T que presente un número f de funcionalidades tiol (-SH) seleccionadas entre el grupo constituido por las funcionalidades 2, 3, 4 y 6;
- añadir a dicho compuesto T al menos un compuesto E que presente un número g de funcionalidades epóxido seleccionadas entre el grupo constituido por las funcionalidades 2 y 3, en una cantidad tal que la relación del número de grupos tiol al número de grupos epóxido sea de 3:1 a 4:1;
- añadir un catalizador antes y/o después de la adición de dicho compuesto E,
- 35 - agitar la mezcla de reacción que comprenda el compuesto E, el compuesto T y el catalizador,
- recuperar el prepolímero de politioéter.

Un tercer objeto de la presente invención se refiere a una composición endurecible, así como a su uso como sellador o masilla.

40 Las composiciones de masilla según la invención también presentan propiedades químicas específicas, en particular, propiedades de resistencia a disolventes tales como hidrocarburos, agua, en especial, agua salada y fluidos hidráulicos, más particularmente se ha observado que las propiedades mecánicas de dichas composiciones según la invención se conservan cuando se ponen en presencia de estos disolventes: no se observa hinchazón. Así mismo, las composiciones según la invención presentan una buena adherencia a su soporte incluso durante la aplicación posterior de un disolvente a dicho soporte.

45 En particular, la composición según la presente invención cuando está endurecida, presenta preferiblemente una dureza entre 20 Shore A y 100 Shore A, preferiblemente entre 40 Shore A y 70 Shore A, determinada por penetración utilizando un durómetro según la norma ISO 868:2003 de 1 de marzo de 2003.

Otros aspectos, ventajas y propiedades de la presente invención se presentan en la descripción y los ejemplos que siguen.

50 Definiciones

Por «prepolímero» en el sentido de la invención se entiende un oligómero o un polímero que presenta grupos reactivos

que le permiten participar en una polimerización posterior y, así, incorporar varias unidades monoméricas en al menos una cadena de la macromolécula final.

Por «politioéter» en el sentido de la invención se entiende un compuesto que comprende al menos dos grupos tioéter, es decir, grupos «-C-S-C-».

- 5 Por «endurecedor» en el sentido de la invención se entiende un compuesto capaz de reaccionar con el prepolímero. El compuesto endurecedor también se denomina «agente reticulante».

Por «composición endurecible» en el sentido de la invención se entiende una composición que comprende un prepolímero y un endurecedor que reaccionan espontáneamente para dar una composición endurecida que comprende un polímero reticulado. Generalmente el polímero final ya no comprende sustancialmente ninguna función reactiva.

10 Prepolímero de politioéter

El prepolímero de politioéter según la presente invención comprende grupos funcionales tiol, es decir, -SH, terminales, enlazados a un átomo de carbono C, estos grupos funcionales tiol son capaces de reaccionar con las funciones reactivas del oligómero usado como agente reticulante cuando se utiliza la composición endurecible según la invención. Los grupos funcionales tiol son grupos terminales, es decir, dicho prepolímero de politioéter según la

- 15 presente invención no comprende grupos tiol colgantes en la cadena principal.

El prepolímero según la presente invención no está reticulado. De hecho, el prepolímero debe poder reaccionar, a través de sus grupos tiol terminales, utilizándose las funciones reactivas del oligómero como agente reticulante para dar la composición endurecida final. En particular, la tasa de reticulación del polímero presente en la composición final según la invención lo hace adecuado para su uso como sellador o masilla.

- 20 Como ya se mencionó, el prepolímero de politioéter según la presente invención se puede obtener mediante la reacción de al menos un compuesto T, que es un politiol, que presenta un número f de funcionalidades tiol seleccionadas del grupo constituido por las funcionalidades 2, 3, 4 y 6, preferiblemente 3, 4 y 6, con al menos un compuesto E, que es un epóxido, que presenta un número g de funcionalidades epoxi seleccionadas del grupo constituido por las funcionalidades 2 y 3.

- 25 Por «funcionalidad de un compuesto», se entiende el número de grupos funcionales o funciones, es decir, grupos reactivos, presentes en este compuesto (también llamado monómero), siendo estas funciones reactivas capaces de participar en una reacción química que conduce al crecimiento de la cadena, es decir, el polímero.

En la presente invención, las funciones reactivas del compuesto T son las funciones tiol y las funciones reactivas del compuesto E son las funciones epóxido.

- 30 Por función «epóxido» se entiende un grupo que comprende un oxígeno unido por un puente sobre un enlace carbono-carbono. En este texto, los términos «epoxi» y «epóxidos» se usan indistintamente.

Como ya se ha mencionado, los compuestos T y E, así como sus cantidades respectivas, se seleccionan de manera que resulten un prepolímero con una funcionalidad tiol media mayor o igual que 2, preferiblemente mayor o igual que 3.

- 35 En particular, la reacción para preparar el prepolímero de politioéter se lleva a cabo con al menos un compuesto T que comprende grupos tiol y al menos un compuesto E que comprende grupos epóxido en una relación de número de grupos tiol a número de grupos epóxido de entre 3:1 y 4:1

Por «número de grupos tiol» y «número de grupos epóxido» nos referimos al número de grupos que participan en la reacción.

- 40 Es más, ventajosamente los compuestos T y E no comprenden dobles enlaces carbono-carbono reactivos, es decir, funciones alqueno reactivas, ni triples enlaces carbono-carbono reactivos, es decir, funciones alquino reactivas.

Según un primer modo particular preferido de la invención, el prepolímero de politioéter se obtiene por reacción de al menos un compuesto T que presenta un número f de funcionalidades tiol seleccionadas del grupo constituido por las funcionalidades 3, 4 y 6 con al menos un compuesto E que presenta un número g de funcionalidades epóxido seleccionadas del grupo constituido por las funcionalidades 2 y 3.

- 45 Según un segundo modo particular de la invención, el prepolímero de politioéter se obtiene por reacción de al menos un compuesto T que presenta un número f de funciones tiol igual a 2 con al menos un compuesto E que presenta un número g de funciones igual a 3.

Es más, dicho prepolímero de politioéter según la invención también comprende grupos funcionales hidroxilo (-OH) colgantes. Estos grupos se obtienen tras la apertura de los anillos epóxido durante la reacción de dichos anillos epóxido de los compuestos E con los grupos tiol de los compuestos T. Más particularmente, el prepolímero de politioéter comprende grupos tioéter, -S-CH₂-CH(OH)- con S unido a un átomo de carbono.

- 50

En este texto, los términos «hidroxi» e «hidroxilos» se usan indistintamente.

Sin querer vincularse a ninguna teoría, parece que los diferentes grupos presentes en el prepolímero de politioéter según la invención permiten obtener propiedades ventajosas, en particular, en términos de resistencia química principalmente a los hidrocarburos, al agua, en especial, al agua salada y a fluidos hidráulicos debido, en especial, a la presencia de unidades de tioéter con grupos hidroxilo colgantes -S-CH₂-CH(OH)- y en términos de adhesión debido, en especial, a la presencia de grupos hidroxilo colgantes. Es más, dicho prepolímero de politioéter puede formularse de manera que presente una estructura que presente una funcionalidad igual a 3 particularmente capaz de conducir a una composición endurecible cuya velocidad de reticulación sea controlable.

Como ya se ha mencionado, la mezcla de reacción comprende los compuestos que participan en la reacción, en particular, el(los) compuesto(s) E, el(los) compuesto(s) T y el catalizador.

Ventajosamente, la mezcla de reacción no comprende otros compuestos que comprendan funciones reactivas, distintos de los compuestos E y los compuestos T.

Ventajosamente, la mezcla de reacción no comprende compuestos seleccionados entre los compuestos que comprenden uno o más dobles enlaces reactivos también llamados grupos alquénilo y los compuestos que comprenden uno o más triples enlaces reactivos también llamados grupos alquénilo.

Ventajosamente, la mezcla de reacción está constituida por el compuesto E, el compuesto T y el catalizador.

Ventajosamente, el prepolímero de politioéter según la invención se obtiene a partir de al menos un compuesto T que comprende al menos dos grupos seleccionados entre los grupos siguientes:

b) -(CH₂)_{nb}-SH;

c) -(CH₂)_{nc}-O-(CH₂)_{mc}-SH;

d) -(CH₂)_{nd}-O-(CO)-(CH₂)_{md}-SH;

e) -(CH₂)_{ne}-(CO)-O-(CH₂)_{me}-SH;

f) -(CH₂)_{nf}-O-(CH₂CH₂O)_{lf}-(CH₂)_{mf}-SH;

g) -(CH₂)_{ng}-(CO)-O-(CH₂CH₂O)_{lg}-(CH₂)_{mg}-SH;

h) -(CH₂)_{nh}-O-(CO)-(CH₂CH₂O)_{lh}-(CH₂)_{mh}-SH;

i) -(CH₂)_{ni}-O-(CH₂CH₂O)_{li}-(CO)-(CH₂)_{mi}-SH;

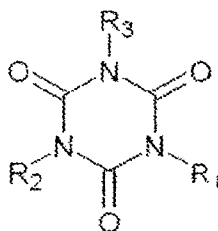
j) -(CH₂)_{nj}-O-(CO)-(CH₂CH₂O)_{lj}-(CO)-(CH₂)_{mj}-SH y

k) -(CH₂)_{nk}-(CO)-O-(CH₂CH₂O)_{lk}-(CO)-(CH₂)_{mk}-SH;

siendo cada uno de nb, nc, nd, ne, nf, ng, nh, ni, nj, nk un número entero de 0 a 10; siendo cada uno de mc, md, me, mf, mg, mh, mi, mj, mk un número entero de 0 a 10; y cada uno de lf, lg, lh, li, lj, lk un número entero de 0 a 6.

Por «número entero de 0 a 10», en el sentido de la presente solicitud, se entiende que dicho número entero puede tomar los valores 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 y por «número entero entre 0 y 6», en el sentido de la presente solicitud, se entiende que dicho número entero puede tomar los valores 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6.

Según una primera variante de la invención, el prepolímero de politioéter se obtiene a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (I):



en la que R₁, R₂ y R₃, idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, se seleccionan entre los siguientes grupos:

a) - alquilo C₁₋₁₀;

b) -(CH₂)_{n1b}-SH;

c) $-(CH_2)_{n1c}-O-(CH_2)_{m1c}-SH$;

d) $-(CH_2)_{n1d}-O-(CO)-(CH_2)_{m1d}-SH$;

e) $-(CH_2)_{n1e}-(CO)-O-(CH_2)_{m1e}-SH$;

f) $-(CH_2)_{n1f}-O-(CH_2CH_2O)_{l1f}-(CH_2)_{m1f}-SH$;

5 g) $-(CH_2)_{n1g}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{l1g}-(CH_2)_{m1g}-SH$;

h) $-(CH_2)_{n1h}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l1h}-(CH_2)_{m1h}-SH$;

i) $-(CH_2)_{n1i}-O-(CH_2CH_2O)_{l1i}-(CO)-(CH_2)_{m1i}-SH$;

j) $-(CH_2)_{n1j}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l1j}-(CO)-(CH_2)_{m1j}-SH$ y

k) $-(CH_2)_{n1k}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{l1k}-(CO)-(CH_2)_{m1k}-SH$;

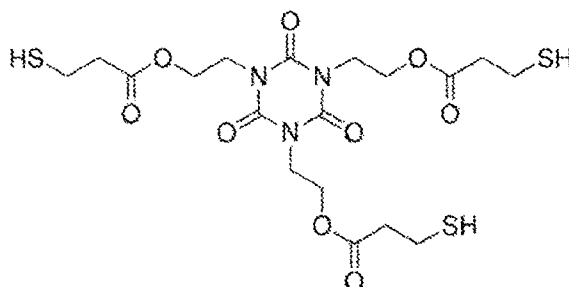
10 siendo cada uno de $n1b, n1c, n1d, n1e, n1f, n1g, n1h, n1i, n1j, n1k$ un número entero de 0 a 10; cada uno de $m1c, m1d, m1e, m1f, m1g, m1h, m1i, m1j, m1k$ es un número entero de 0 a 10; y siendo cada uno de $l1f, l1g, l1h, l1i, l1j, l1k$ un número entero de 0 a 6; con la condición de que al menos dos radicales entre los radicales R_1, R_2 y R_3 se seleccionen de los grupos b) al k).

15 Dicho prepolímero de politioéter se puede obtener a partir de varios compuestos T, de fórmula general (I) en la que R_1, R_2 y R_3 , preferiblemente idénticos, se seleccionan, para cada uno de los compuestos T, de los grupos (a) a (k) tal como se definen anteriormente y con la condición de que, para cada uno de los compuestos T, al menos dos radicales entre los radicales R_1, R_2 y R_3 se seleccionan de los grupos b) al k).

Preferiblemente dicho compuesto T de fórmula (I) presenta un número f de funcionalidades tiol igual a 3, es decir, que los radicales R_1, R_2 y R_3 se seleccionan de los grupos b) al k).

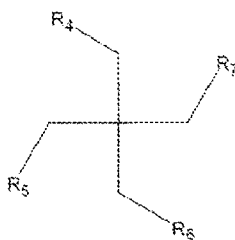
20 Ventajosamente, dicho prepolímero de politioéter se obtiene a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (I) en la que R_1, R_2 y R_3 , idénticos, se seleccionan de los grupos d) $-(CH_2)_{n1d}-O-(CO)-(CH_2)_{m1d}-SH$ o e) $-(CH_2)_{n1e}-(CO)-O-(CH_2)_{m1e}-SH$, preferiblemente R_1, R_2 y R_3 se seleccionan del grupo d) $-(CH_2)_{n1d}-O-(CO)-(CH_2)_{m1d}-SH$; $n1d, m1d, n1e$ y $m1e$ son cada uno un número entero de 0 a 10.

25 En particular, dicho compuesto T corresponde a la fórmula general (I) en la que R_1, R_2 y R_3 son grupos d): $-(CH_2)_{n1d}-O-(CO)-(CH_2)_{m1d}-SH$ con $n1d = 2$ o $m1d = 2$, es decir, isocianurato de tris[2-(3-mercaptopropioniloxi)etilo] de fórmula:



Este compuesto es comercializado, en especial, por la sociedad Worlée con la denominación de THIOCURE® TEMPIC., con masa molar M: 525 g/mol y peso equivalente de tiol TEW 180 g/eq a 184 g/eq

30 Según una segunda variante de la invención, el prepolímero de politioéter se obtiene a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (II):



en la que R_4, R_5, R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, se seleccionan entre los siguientes grupos:

a) - alquilo C_{1-10} ;

b) $-(CH_2)_{n2b}-SH$;

c) $-(CH_2)_{n2c}-O-(CH_2)_{m2c}-SH$;

d) $-(CH_2)_{n2d}-O-(CO)-(CH_2)_{m2d}-SH$;

e) $-(CH_2)_{n2e}-(CO)-O-(CH_2)_{m2e}-SH$;

5 f) $-(CH_2)_{n2f}-O-(CH_2CH_2O)_{l2f}-(CH_2)_{m2f}-SH$;

g) $-(CH_2)_{n2g}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{l2g}-(CH_2)_{m2g}-SH$;

h) $-(CH_2)_{n2h}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l2h}-(CH_2)_{m2h}-SH$;

i) $-(CH_2)_{n2i}-O-(CH_2CH_2O)_{l2i}-(CO)-(CH_2)_{m2i}-SH$;

j) $-(CH_2)_{n2j}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l2j}-(CO)-(CH_2)_{m2j}-SH$ y

10 k) $-(CH_2)_{n2k}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{l2k}-(CO)-(CH_2)_{m2k}-SH$;

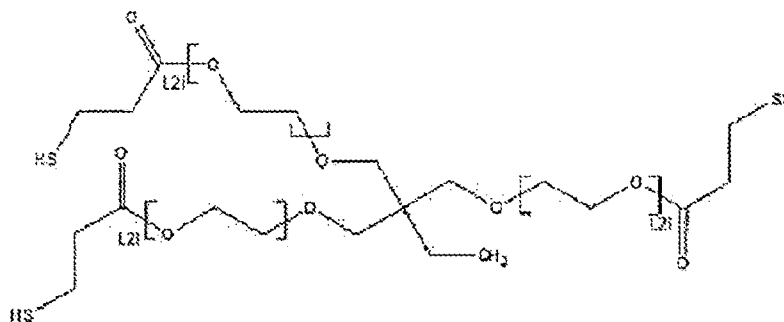
siendo cada uno de $n2b$, $n2c$, $n2d$, $n2e$, $n2f$, $n2g$, $n2h$, $n2i$, $n2j$, $n2k$ un número entero de 0 a 10; siendo cada uno de $m2c$, $m2d$, $m2e$, $m2f$, $m2g$, $m2h$, $m2i$, $m2j$, $m2k$ un número entero de 0 a 10; siendo cada uno de $l2f$, $l2g$, $l2h$, $l2i$, $l2j$, $l2k$ un número entero de 0 a 6; con la condición de que al menos dos radicales entre los radicales R_4 , R_5 , R_6 y R_7 se seleccionan de los grupos b) al k).

15 El prepolímero de politioéter se puede obtener a partir de varios compuestos T de fórmula general (II) en la que R_4 , R_5 , R_6 y R_7 , se seleccionan, para cada uno de los compuestos T, de los grupos (a) a (k) a condición de que, para cada uno de los compuestos T, al menos dos radicales entre los radicales R_4 , R_5 , R_6 y R_7 se seleccionan de los grupos b) al k).

Preferiblemente, dicho compuesto T de fórmula (II) presenta un número f de funcionalidades tiol igual a 3 o 4, es decir, tres o cuatro entre los radicales R_4 , R_5 , R_6 y R_7 se seleccionan de los grupos b) al k).

20 Ventajosamente, según una primera variante, el prepolímero de politioéter se obtiene a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (II) en la que R_4 , R_5 y R_6 , idénticos, se seleccionan de los grupos h) $-(CH_2)_{n2h}-O-(CO)-CH_2CH_2O)_{l2h}-(CH_2)_{m2h}-SH$ o i) $-(CH_2)_{n2i}-O-(CH_2CH_2O)_{l2i}-(CO)-(CH_2)_{m2i}-SH$ y R_7 se selecciona del grupo a) -alquilo C_{1-10} , preferiblemente R_4 , R_5 y R_6 , idénticos, se seleccionan del grupo i) $-(CH_2)_{n2i}-O-(CH_2CH_2O)_{l2i}-(CO)-(CH_2)_{m2i}-SH$ y R_7 se selecciona del grupo a) -alquilo C_{1-10} .

25 Preferiblemente, dicho compuesto T corresponde a la fórmula general (II) en la que R_4 , R_5 y R_6 son grupos i) $-(CH_2)_{n2i}-O-(CH_2CH_2O)_{l2i}-(CO)-(CH_2)_{m2i}-SH$ con $n2i = 0$ y $m2i = 2$; y R_7 es un grupo metilo, es decir, un compuesto de fórmula:

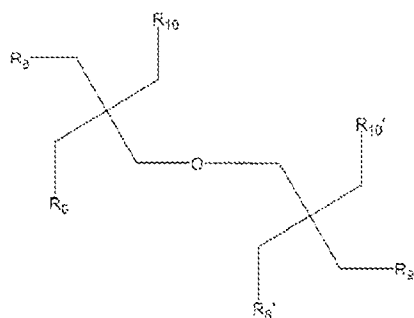


30 Este compuesto en el que $L2i$ es de 1 a 5,7 es el tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano etoxilado, comercializado, en especial, por la sociedad Worlée con la denominación Thiocure® ETTMP 1300 con masa molar M: 1274 g/mol y peso equivalente de tiol TEW: 435 g/eq a 438 g/eq.

Este compuesto en el que $L2i = 0$ es el tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, comercializado, en especial, por la sociedad Worlée con la denominación Thiocure® TMPMP con masa molar M: 399 g/mol y peso equivalente de tiol TEW: 136 g/eq a 140 g/eq.

35 Según otra realización preferida, dicho compuesto T corresponde a la fórmula general (II) en la que R_4 , R_5 , R_6 y R_7 , idénticos, se seleccionan entre los grupos h) $-(CH_2)_{n2h}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l2h}-(CH_2)_{m2h}-SH$ o i) $-(CH_2)_{n2i}-O-(CH_2CH_2O)_{l2i}-(CO)-(CH_2)_{m2i}-SH$, preferiblemente del grupo i) $-(CH_2)_{n2i}-O-(CH_2CH_2O)_{l2i}-(CO)-(CH_2)_{m2i}-SH$.

Según una tercera variante de la invención, el prepolímero de politioéter se obtiene a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (III):



en la que R_8 , R_9 , R_{10} , R_8' , R_9' y R_{10}' , idénticos o diferentes, se seleccionan de los siguientes grupos:

- a) - alquilo C_{1-10} ;
- b) $-(CH_2)_{n3b}-SH$;
- c) $-(CH_2)_{n3c}-O-(CH_2)_{m3c}-SH$;
- d) $-(CH_2)_{n3d}-O-(CO)-(CH_2)_{m3d}-SH$;
- e) $-(CH_2)_{n3e}-(CO)-O-(CH_2)_{m3e}-SH$;
- f) $-(CH_2)_{n3f}-O-(CH_2CH_2O)_{l3f}-(CH_2)_{m3f}-SH$;
- g) $-(CH_2)_{n3g}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{l3g}-(CH_2)_{m3g}-SH$;
- h) $-(CH_2)_{n3h}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l3h}-(CH_2)_{m3h}-SH$;
- i) $-(CH_2)_{n3i}-O-(CH_2CH_2O)_{l3i}-(CO)-(CH_2)_{m3i}-SH$;
- j) $-(CH_2)_{n3j}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l3j}-(CO)-(CH_2)_{m3j}-SH$ y
- k) $-(CH_2)_{n3k}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{l3k}-(CO)-(CH_2)_{m3k}-SH$;

siendo cada uno de $n3b$, $n3c$, $n3d$, $n3e$, $n3f$, $n3g$, $n3h$, $n3i$, $n3j$, $n3k$ un número entero de 0 a 10; siendo cada uno de $m3c$, $m3d$, $m3e$, $m3f$, $m3g$, $m3h$, $m3i$, $m3j$, $m3k$ un número entero de 0 a 10; siendo cada uno de $l3f$, $l3g$, $l3h$, $l3i$, $l3j$, $l3k$ un número entero de 0 a 6; con la condición de que al menos dos radicales entre los radicales R_8 , R_9 , R_{10} , R_8' , R_9' y R_{10}' se seleccionen de los grupos b) al k).

El prepolímero de politioéter se puede obtener a partir de varios compuestos T, de fórmula general (III) en la que R_8 , R_9 , R_{10} , R_8' , R_9' y R_{10}' , preferiblemente idénticos, se seleccionan, para cada uno de los compuestos T, de los grupos (a) a (k) a condición de que al menos dos radicales entre los radicales R_8 , R_9 , R_{10} , R_8' , R_9' y R_{10}' , se seleccionen de los grupos b) al k).

Preferiblemente, dicho compuesto T de fórmula (III) presenta un número f de funcionalidades tiol igual a 6, es decir, que los radicales R_8 , R_9 , R_{10} , R_8' , R_9' y R_{10}' se seleccionan de los grupos b) al k).

Ventajosamente, el prepolímero de politioéter se obtiene a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (III) en la que R_8 , R_9 , R_{10} , R_8' , R_9' y R_{10}' , idénticos, se seleccionan de los grupos h) $-(CH_2)_{n3h}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l3h}-(CH_2)_{m3h}-SH$ o i) $-(CH_2)_{n3i}-O-(CH_2CH_2O)_{l3i}-(CO)-(CH_2)_{m3i}-SH$, preferiblemente R_8 , R_9 , R_{10} , R_8' , R_9' y R_{10}' , idénticos, se seleccionan del grupo i) $-(CH_2)_{n3i}-O-(CH_2CH_2O)_{l3i}-(CO)-(CH_2)_{m3i}-SH$.

En particular, el compuesto de fórmula (III) es tal que $n3i = 0$, $l3i = 0$ y $m3i = 2$, es decir, hexa(3-mercaptopropionato de dipentaeritritol), comercializado, en especial, por la sociedad Worlée con la denominación Thiocure® DiPETMP con masa molar M: 783 g/mol y peso equivalente de tiol TEW: 135 g/eq a 140 g/eq.

Según una cuarta variante de la invención, el prepolímero de politioéter se obtiene a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (IV): $HS-R_{11}-SH$ con R_{11} seleccionado de los siguientes grupos: $-(CH_2)_q-(CO)-O-(CH_2CH_2)-O-(CO)-(CH_2)_s-$; $-[(CH_2)_q-O]_r-(CH_2)_s-$ y $-[(CH_2)_q-S]_r-(CH_2)_s-$, donde q es un número entero de 2 a 6, r es un número entero de 1 a 5 y s es un número entero de 2 a 10.

Cuando el prepolímero de politioéter según la invención se prepara a partir de uno o más compuestos T de fórmula (IV), entonces el compuesto E se selecciona entre los compuestos de fórmula (VI).

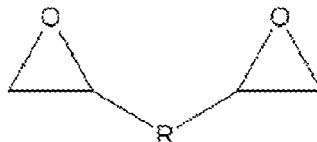
Preferiblemente, el compuesto de fórmula (IV) se selecciona del grupo formado por el di(3-mercaptopropionato) de glicol de fórmula: $HS-(CH_2)_2-(CO)-O-(CH_2CH_2)-O-(CO)-(CH_2)_2-SH$; dimercaptodioxaoctano (DMDO) de fórmula: $HS-[(CH_2)_2-O]_2-(CH_2)_2-SH$ y sulfuro de dimercaptodietilo de fórmula: $HS-[(CH_2)_2-S]_2-(CH_2)_2-SH$. El DMDO presenta un peso

equivalente de tiol TEW de 91,15 g/eq.

El di(3-mercaptopropionato) de glicol es comercializado, en especial, por la sociedad Worlée bajo la denominación Thiocure® GDMP con masa molar M: 238 g/mol y peso equivalente de tiol TEW: 122 g/eq a 125 g/eq.

5 El prepolímero de politioéter según la presente invención puede obtenerse a partir de varios compuestos T diferentes, en particular 2, 3 o 4 compuestos T, seleccionados cada uno de ellos entre los compuestos de fórmulas generales (I), (II), (III) y (IV). Mezclas de compuestos T seleccionados entre los compuestos de fórmulas generales (I), (II), (III) y (IV), preferiblemente entre los compuestos de fórmulas generales (I), (II) y (III), en todas las proporciones, se pueden llevar a cabo dependiendo, en especial, de la funcionalidad tiol media de dicho prepolímero de politioéter deseada.

Ventajosamente, el prepolímero de politioéter se obtiene a partir de al menos un compuesto E de fórmula (V):



10 siendo R un grupo -alq C₁₋₆-O-R'-alq C₁₋₆- y R' es un grupo que comprende al menos un radical seleccionado entre los radicales: -alq C₁₋₆; -alq C₁₋₆-O-; -aril C₆₋₁₀-; -aril C₆₋₁₀-O-; radicales -aril C₆₋₁₀-; -aril C₆₋₁₀-O- estando no sustituidos o sustituidos por al menos un grupo seleccionado entre -alquilo C₁₋₆ y epóxido.

15 Preferiblemente, R' no comprende grupos capaces de reaccionar con un grupo tiol con la excepción de los grupos epóxido.

Preferiblemente, R' se selecciona del grupo constituido por los siguientes grupos:

- (alq C₁₋₆-O-)_n-;

- aril C₆₋₁₀-(alq C₁₋₆-aril C₆₋₁₀-O-)_n-;

- aril C₆₋₁₀-(alq C₁₋₆-aril C₆₋₁₀-)_n-;

20 - aril C₆₋₁₀-alq C₁₋₆- aril-C₆₋₁₀ epoxisustituido con arilo-alq C₁₋₆-aril C₆₋₁₀-;

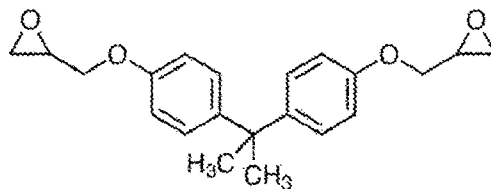
estando n entre 0 y 5.

Para los fines de la invención:

25 Por «alq» se entiende un grupo alquilo o alquileo. «Alq C₁₋₆» significa una cadena de alquileo lineal o ramificada que comprende de 1 a 6 átomos de carbono; preferiblemente un grupo metileno (-CH₂-) o etileno (-CH₂-CH₂-); -arilo C₆₋₁₀ significa un grupo arileno, es decir, un grupo cíclico aromático que comprende de 6 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo fenileno.

Preferiblemente, la masa molar del compuesto E de fórmula (V) es de 300 g/mol a 700 g/mol.

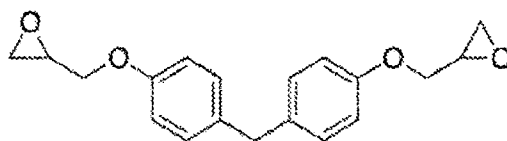
Según una primera variante, dicho compuesto E es el bisfenol A diglicidil éter, también llamado DGEBA, de fórmula:



30 Este producto se comercializa, en especial, con la denominación de Epon®828 por la sociedad Hexion. Su masa molar, M, es 340,42 g/mol y su peso equivalente de epóxido (EEW) es de 185 g/eq a 192 g/eq.

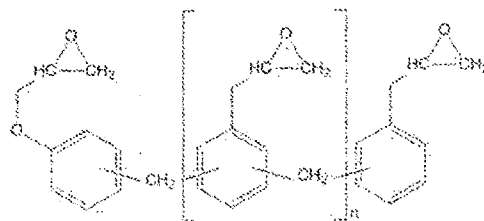
El compuesto E también puede presentarse en forma de perlas de butadieno en bisfenol A diglicidil éter (DGEBA), este producto se comercializa con la denominación de Kane Ace MX®154 por la sociedad Kaneka®, peso equivalente de epóxidos (EEW): 301 g/eq.

35 Según una segunda variante, el compuesto E que corresponde a la fórmula es el bisfenol F diglicidil éter, también denominado DGEBF, de fórmula:



Este producto se comercializa, en especial, con la denominación DER 354 por la sociedad The Dow Chemical Company. Su masa molar, M, es de 345 g/mol y su peso equivalente de epóxido (EEW) es de 150 g/eq a 180 g/eq.

Según una tercera variante, el compuesto E corresponde a la fórmula (VI):

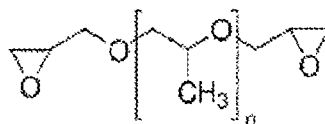


5

en la que n es un valor de 0 a 1.

Estos productos son, en especial, resinas epoxídicas novolacas comercializadas con la denominación D.E.N. 438® por la sociedad Dow, su peso equivalente de epóxidos (EEW) es de 176 g/eq a 181 g/eq.

Según una tercera variante, el compuesto E corresponde a la fórmula:



10

en la que n es un valor de 1 a 3.

Estos productos son, en especial, resinas epoxídicas comercializadas con la denominación D.E.R 732P por la sociedad Dow, su peso equivalente de epóxidos (EEW) es de 310 g/eq a 330 g/eq.

15

Como ya se mencionó, la presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar el prepolímero de politioéter según la presente invención que comprende al menos las siguientes etapas:

- disponer de al menos un compuesto T que presente un número f de funcionalidades tiol seleccionadas del grupo constituido por las funcionalidades 2, 3, 4 y 6;
- añadir a dicho compuesto T al menos un compuesto E que presente un número g de funcionalidades epóxido seleccionadas del grupo constituido por las funcionalidades 2 o 3, ventajosamente en una cantidad tal que la relación de número de grupos tiol a número de grupos epoxi sea de 3:1 a 4:1;
- añadir un catalizador antes y/o después de la adición de dicho compuesto E,
- agitar la mezcla de reacción que comprenda el(los) compuesto(s) E y el(los) compuesto(s) T y el catalizador,
- recuperar el prepolímero de politioéter obtenido.

20

25

Ventajosamente, la cantidad de compuesto(s) T es de 60 a 80 moles por 100 moles de mezcla de reacción, preferiblemente la cantidad de compuesto(s) T es del 60 % al 80 % en moles con respecto a la suma de compuesto(s) T y compuesto(s) E.

Ventajosamente, la preparación del prepolímero se realiza usando dos compuestos T diferentes.

30

Ventajosamente, la cantidad de compuesto(s) E es de 20 a 40 moles por 100 moles de mezcla de reacción, preferiblemente la cantidad de compuesto(s) E es del 20 % al 40 % en moles con respecto a la suma de compuesto(s) T y compuesto(s) E.

Ventajosamente, la relación molar del compuesto o de los compuestos T: el compuesto o los compuestos E está comprendida entre 3:1 y 4:1.

35

Cuando se usan varios compuestos T y/o E, la relación molar del (de los) compuesto(s) T / el (los) compuesto(s) E corresponde a la relación de las sumas ponderadas de las funcionalidades, es decir, la relación: Σ (porcentaje molar de cada compuesto T x funcionalidad de dicho compuesto T) / Σ (porcentaje molar de cada compuesto E x

funcionalidad de dicho compuesto E).

Así, el prepolímero se prepara con un exceso molar de compuestos T y un exceso de grupos tiol con respecto a los grupos epóxido. El prepolímero comprende grupos tiol, en particular, presentes en la superficie del prepolímero, estos grupos tiol del prepolímero podrán reaccionar con las funciones reactivas de otro monómero, el oligómero.

- 5 Como catalizador que se puede usar, se puede citar el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) o incluso la N,N-dimetilbencilamina. Generalmente, la cantidad de catalizador usada es del 0,001 % al 5 %, preferiblemente del 0,1 % al 2 % y preferiblemente del 0,2 % al 1 % en peso con respecto al peso del medio de reacción, preferiblemente con respecto a la suma de los pesos de catalizador, compuesto(s) E y compuesto(s) T.

- 10 Generalmente la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, sin embargo, al ser la reacción exotérmica, la temperatura aumenta espontáneamente durante la reacción hasta una temperatura comprendida entre 60 °C y 70 °C. Si es necesario, la reacción se lleva a cabo en un recipiente equipado con un sistema de refrigeración. Generalmente, el tiempo de reacción es de 10 a 120 minutos, preferiblemente de 20 a 60 minutos.

- 15 La reacción entre el(los) compuesto(s) E y el(los) compuesto(s) T se lleva a cabo generalmente sin disolventes. Sin embargo, se puede usar un disolvente, seleccionado, en particular, del grupo constituido por acetato de etilo, acetato de 3-metilbutilo, acetato de 3-metiletilo, tolueno y xileno.

Composición endurecible

- 20 La presente invención se refiere también a una composición que comprende al menos un prepolímero de politioéter según la invención o preparado según el procedimiento de preparación según la invención, teniendo dicho prepolímero de politioéter una funcionalidad tiol seleccionada entre las funcionalidades 2, 3, 4, 5 y 6 y al menos un oligómero seleccionado entre los oligómeros de (met)acrilato modificados y los prepolímeros epoxidados, siendo la suma de las funcionalidades del prepolímero de politioéter y del oligómero mayor que 4.

Esta composición es endurecible mediante la formación de un polímero reticulado; la composición también puede describirse como una composición polimerizable/reticulable.

- 25 La presente invención se refiere también a un polímero de politioéter que se obtiene mediante la reacción de al menos un prepolímero de politioéter según la invención o preparado según el procedimiento de preparación según la invención, teniendo dicho prepolímero de politioéter una funcionalidad tiol seleccionada entre las funcionalidades 2, 3, 4, 5 y 6 con al menos un oligómero seleccionado entre los oligómeros de (met)acrilato modificados y los prepolímeros epoxidados, siendo la suma de las funcionalidades tiol del prepolímero de politioéter y las funcionalidades (met)acrilato o epóxidos del oligómero mayor que 4.

- 30 Generalmente, la composición se obtiene a partir de al menos un prepolímero de politioéter y al menos un oligómero en una relación molar de prepolímero de politioéter a oligómero de 0,7/1 a 1,3/1, preferiblemente de 0,9/1 a 1,1/1 y preferiblemente una relación aproximadamente estequiométrica 1/1.

Oligómeros

- 35 Según una primera variante de la composición, el oligómero es un oligómero modificado con (met)acrilato, preferiblemente un oligómero (met)acrilato di-, tri- o tetramodificado, que tiene una funcionalidad (met)acrilato seleccionada entre las funcionalidades 2, 3, 4, 5 y 6, siendo la suma de las funciones tiol del prepolímero de politioéter y las funcionalidades (met)acrilato del oligómero modificado con (met)acrilato mayor que 4.

- 40 Los oligómeros de (met)acrilato modificados son oligómeros a los que generalmente se les han introducido terminaciones de acrilato o metacrilato mediante poliadición. Preferiblemente, el oligómero de (met)acrilato modificado es un oligómero de (met)acrilato di-, tri- o tetramodificado.

Preferiblemente, el oligómero modificado con (met)acrilato se selecciona del grupo formado por los uretanos modificados con (met)acrilato, los butadienos modificados con (met)acrilato, los éteres alifáticos modificados con (met)acrilato, el bisfenol A diglicidil éter modificado de (met)acrilato.

- 45 Como ejemplo de oligómeros de (met)acrilato modificados que pueden usarse en las composiciones según la presente invención, se puede citar el metacrilato de uretano comercializado con la denominación CN 1964 por la sociedad Sartomer® (grupo Arkema), diacrilato de polibutadieno también llamado PBDDA comercializado con la denominación SR 307 por la sociedad Sartomer®, metacrilato de neopentilglicol comercializado con la denominación SR 802 por la sociedad Sartomer® y dimetacrilato de 2 bisfenol A etoxilado, también llamado BPA2EODMA, comercializado con la denominación SR 348 L por la sociedad Sartomer®.

- 50 Según una segunda variante de la composición, el oligómero es un prepolímero epóxido, siendo la suma de las funcionalidades tiol del prepolímero de politioéter y de las funcionalidades epóxido del oligómero mayor que 4.

Como ejemplo de prepolímeros epóxidos que pueden usarse en las composiciones según la presente invención, se pueden citar los éteres poliglicídicos de bisfenol A, tales como las resinas epoxídicas Epon® 828, y diepóxidos de

5 bisfenol F, como Epon® 862, comercializado por la sociedad Hexion Specialty Chemicals, Inc. También se pueden usar prepolímeros epóxidos que contienen Core Shell Rubber. También se pueden citar los poliepóxidos que se obtienen por epoxidación de un compuesto alicíclico de insaturación olefínica, los poliepóxidos que se obtienen por epoxidación de un compuesto cíclico no aromático de insaturación olefínica insaturada, los poliepóxidos que contienen grupos oxialquilenos y las resinas epoxídicas novolacas. Otros compuestos que contienen grupos epoxi que pueden usarse son novolacas de bisfenol A epoxidadas, novolacas fenólicas epoxidadas y novolacas cresílicas epoxidadas.

La composición según la invención es ventajosamente una composición de dos componentes, es decir, dos partes, parte A y parte B, que se mantienen separadas y se mezclan en el momento de su empleo.

10 Dicha composición es endurecible, es decir, que las dos partes que constituyen esta composición: la composición base nombrada composición de la parte B que comprende el prepolímero de politioéter según la invención y el acelerador nombrado composición parte A que comprende el oligómero son susceptibles de reaccionar según una reacción de polimerización/reticulación cuando se juntan, dando lugar esta reacción a un polímero tridimensional reticulado.

15 Preferiblemente, esta reacción se lleva a cabo en condiciones sustancialmente estequiométricas, es decir, con cantidades de reactivos tales que el número de funciones tiol (del prepolímero de politioéter) sea igual al número de funciones capaces de reaccionar con las funciones tiol del prepolímero seleccionadas entre funciones (met)acrilato y epóxidos.

Esta reacción se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador. Sin embargo, esta reacción se lleva a cabo preferiblemente sin adición de catalizador, en especial, sin adición de catalizador distinto del ya usado durante la preparación del prepolímero de politioéter.

20 Ventajosamente, la reacción tiene lugar sin activación por una fuente de energía externa. La reacción se lleva a cabo generalmente en condiciones suaves, en especial, a temperatura ambiente, 20 °C.

25 Ventajosamente, la composición según la invención comprende al menos una carga seleccionada entre las cargas orgánicas y las cargas inorgánicas, preferiblemente la cantidad de carga(s) está comprendida entre el 0 % y el 50 % en peso con respecto al peso total de dicha composición. Como cargas inorgánicas, se pueden citar: carbonato cálcico, sílice vítrea, silicatos, en especial, seleccionados del grupo formado por el talco, la mica y el caolín. Como cargas orgánicas se pueden citar los siguientes polímeros: polietileno PE, poliamida (PA), poliimida (PI) y polifenilensulfona (PPS, por sus siglas en inglés).

30 La composición de la parte A comprende generalmente al menos un aditivo seleccionado del grupo constituido por promotores de adhesión, pigmentos, plastificantes, tensioactivos y agentes modificadores de la reología. La cantidad de cada uno de los aditivos de la composición de la parte A está generalmente comprendida entre el 0 % y el 10 % en peso con respecto al peso total de la composición de la parte A.

La composición de la parte B comprende generalmente al menos un aditivo seleccionado del grupo constituido por promotores de adhesión, pigmentos, plastificantes, tensioactivos y agentes modificadores de la reología. Preferiblemente, la parte B comprende un compuesto de silano que promueve la adhesión.

35 La cantidad de cada uno de los aditivos de la composición de la parte B está generalmente comprendida entre el 0 % y el 10 % en peso con respecto al peso total de la composición de la parte B.

Generalmente, la cantidad de la composición de la parte A es del 30 % al 70 %; preferiblemente el 50 % en peso con respecto al peso total de la composición endurecible. Generalmente, la cantidad de la composición de la parte B es del 30 % al 70 %; preferiblemente el 50 % en peso con respecto al peso total de la composición endurecible.

40 Ventajosamente, la composición según la presente invención se usa como sellador o masilla, es decir, productos capaces de bloquear el paso de agua, vapor de agua, disolventes líquidos o gaseosos, preferiblemente comprende al menos una carga orgánica o inorgánica. Después de la reticulación, la composición según la invención adquiere propiedades de resistencia a los disolventes, en particular, a los hidrocarburos.

Generalmente, la parte A y la parte B se mezclan y la composición según la presente invención así obtenida se aplica al área, o en el área, para sellar.

45 Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitar su alcance.

Ejemplos

Ejemplo 1 conforme

50 El prepolímero de poliéter PTE1 se prepara como sigue: los compuestos T se introducen en un recipiente en las cantidades mencionadas en la Tabla 1, luego se añaden los compuestos E en las cantidades mencionadas en la Tabla 1 así como el catalizador con agitación. La agitación se mantiene durante 30 minutos. La reacción es exotérmica, la temperatura está controlada entre 20 °C y 70 °C. Se recupera el prepolímero de poliéter PTE1 formado. La relación entre el número de grupos tiol y el número de grupos epóxido es 3,3.

Luego se preparó una composición de masilla conforme a la invención mezclando 100 g de la composición de la parte B1 que contenía el prepolímero de poliéter PTE1 conforme a la invención y 50 g de la composición de la parte A1 que contenía un oligómero modificado con metacrilato. Los componentes de las composiciones de la parte B1 y la parte A1 se enumeran en la Tabla 1.

5

[Tabla 1]

Composición del PTE 1			
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	Número de grupos tiol o epóxido
Compuesto T de funcionalidad 3	Thiocure® TMPMP (TEW: 136 g/eq a 140 g/eq)	35,28	0,255 eq. tioles (35,28/138)
Compuesto T de funcionalidad 3	Thiocure® ETTMP 1300 (TEW: 435 g/eq a 438 g/eq)	37,59	0,086 eq. tioles
Compuesto E de funcionalidad 2	Kane Ace MX®154 (EEW: 301 g/eq)	18,67	0,062 eq. epox (18.67/301)
Compuesto E de funcionalidad 2	Epon®828 (EEW: 185 g/eq a 192 g/eq)	7,92	0,042 eq. epóxidos
Catalizador	DBU	0,54	-
Composición de la parte B1			
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	
PTE1		65,14	
Carbonato de calcio	Calofort U comercializado por Specialty Minerals	17,53	
Sílice	O Micron NP3-P0 comercializado por Sovitec	13,93	
Cargas orgánicas	Expancel comercializado por Nouryon	0,25	
Humo de sílice	Cabot-Sil TS 720 comercializado por Cabot	3,15	
Composición de la parte A1			
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	
Oligómero modificado con metacrilato	SR 348 L comercializado por Sartomer®	92,12	
Pigmento	Ftalocianina comercializada por Heubach	0,09	
Humo de sílice	Cabot-Sil TS 720 comercializado por Cabot	4,07	
Promotor de adhesión	Dynasilane 1146 comercializado por Evonik	3,72	

Las propiedades de esta masilla se recogen en la tabla 2.

[Tabla 2]

Propiedad	Unidad	Método de prueba	Valor
Densidad	g/cm3	ISO 2781	1,12
Dureza Shore A	Shore A	ISO 868	60
Esfuerzo de pelado	N/25mm	AM 3281	75
Esfuerzo de cizallamiento	MPa	EN 2243-1	1,9

10 Es más, el tiempo de aplicación de la masilla preparada según el Ejemplo 1 es de 2 horas a temperatura ambiente, lo que corresponde a una masilla de clase B-2.

Ejemplo 2 conforme

El prepolímero de poliéter PTE2 se prepara como sigue: se introducen los compuestos T en un recipiente en las cantidades mencionadas en la Tabla 3, luego se añade el compuesto E en la cantidad mencionada en la Tabla 3 así

como el catalizador con agitación. La agitación se mantiene durante 40 minutos. La reacción es exotérmica, la temperatura está controlada entre 20 °C y 70 °C. Se recupera el prepolímero de poliéter PTE2 formado. La relación entre el número de grupos tiol y el número de grupos epóxido es 4.

- 5 Luego se preparó una composición de masilla conforme a la invención mezclando 100 g de la composición de la parte B2 que contenía el prepolímero de poliéter PTE2 conforme a la invención y 45 g de la composición de la parte A2 que contenía un oligómero modificado con metacrilato. Los componentes de las composiciones de la parte B2 y la parte A2 se enumeran en la Tabla 3.

[Tabla 3]

Composición de PTE 2			
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	Número de grupos tiol o epóxido
Compuesto T de funcionalidad 3	Thiocure® TEMPIC (TEW 180 g/eq a 184 g/eq)	55,35	0,304 eq. tioles
Compuesto T de funcionalidad 3	Thiocure® ETTMP 1300 (TEW: 435 g/eq a 438 g/eq)	18,71	0,043 eq. tioles
Compuesto E de funcionalidad 2	Kane AceMX®154 (EEW: 301 g/eq)	25,48	0,084 eq. epóxidos
Catalizador	DBU	0,46	
Composición de la parte B2			
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	
PTE2		68,96	
Carbonato de calcio	Calofort U	29,54	
Fosfato de calcio y zinc	ZCP comercializado por Heubach	1,17	
Promotor de adhesión	Dynasilane MTMO comercializado por Evonik	0,33	
Composición de la parte A2			
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	
Oligómero modificado con metacrilato	SR 348L ®	95,48	
Pigmento	Ftalocianina	0,10	
Humo de sílice	Cabot-Sil TS 720	3,92	
Promotor de adhesión	Dinasilano MTMO	0,50	

- 10 Las propiedades de esta masilla se recogen en la tabla 4.

[Tabla 4]

Propiedad	Unidad	Método de prueba	Valor
Densidad	g/cm3	ISO 2781	1,35
Dureza Shore A	Shore A	ISO 868	40
Esfuerzo de pelado	N/25mm	AM 3281	90
Esfuerzo de cizallamiento	MPa	EN 2243-1	1,2

Es más, el tiempo de aplicación de la masilla preparada según el Ejemplo 2 es de 2 horas a temperatura ambiente, lo que corresponde a una masilla de clase B-2.

- 15 Ejemplo comparativo 3

Luego se preparó una composición de masilla conforme a la invención mezclando 100 g de la composición de la parte B3 que contenía el prepolímero de poliéter PTE2 conforme a la invención y 13,8 g de la composición de la

parte A3 que contenía un dieno. Los componentes de las composiciones de la parte B3 y la parte A3 se enumeran en la Tabla 5.

[Tabla 5]

Composición de la parte B3		
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)
PTE2		65,14
Carbonato de calcio	Calofort U	17,53
Sílice	O Micron NP3-P0	13,93
Cargas orgánicas	Expancel	0,25
Humo de sílice	Cabot-Sil TS 720	3,15
Composición de la parte A3		
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)
Dieno	DEG-DVE comercializado por Sartomer®	100

5 Las propiedades de esta masilla se recogen en la tabla 8.

[Tabla 6]

Propiedad	Unidad	Método de prueba	Valor
Densidad	g/cm3	ISO 2781	1,15
Dureza Shore A	Shore A	ISO 868	<20

La masilla obtenida presenta una dureza muy baja. Así mismo, esta masilla solo se obtiene después de 3 días de reticulación a temperatura ambiente, lo que no es aceptable. Es más, el tiempo de polimerización no pudo disminuirse ni siquiera aumentando la tasa de catalizador.

Ejemplo 4 conforme

El prepolímero de poliéter PTE4 se prepara como sigue: los compuestos T se introducen en un recipiente en las cantidades mencionadas en la Tabla 7, luego se añade el compuesto E en la cantidad mencionada en la Tabla 7 así como el catalizador con agitación. La agitación se mantiene durante 40 minutos. La reacción es exotérmica, la temperatura está controlada entre 20 °C y 70 °C. Se recupera el prepolímero de poliéter PTE4 formado. La relación entre el número de grupos tiol y el número de grupos epóxido es 3,1.

Luego se preparó una composición de masilla conforme a la invención mezclando 100 g de la composición de la parte B4 que contenía el prepolímero de poliéter PTE4 conforme a la invención y 138,9 g de la composición de la parte A4 que contenía dos oligómeros modificados con metacrilato. Los componentes de las composiciones de la parte B4 y la parte A4 se enumeran en la Tabla 7.

[Tabla 7]

Composición de PTE 4			
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	Número de grupos tiol o epóxido
Compuesto T de funcionalidad 2	DMDO (TEW: 91,15 g/eq)	11,50	0,126 eq. tioles 11,5/91,15
Compuesto T de funcionalidad 3	Thiocure® TEMPIC (TEW 180 g/eq a 184 g/eq)	47,60	0,261 eq. tioles
Compuesto E de funcionalidad 2	DER 732 P (TEW 310 g/eq a 330 g/eq)	40	0,125 eq. epóx
Catalizador	DBU	0,90	-
Composición de la parte B4			

Composición de PTE 4			
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	Número de grupos tiol o epóxido
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	
PTE4		85,41	
Promotor de adhesión	Durez 11078	2,56	
Catalizador	DBU	0,13	
Carbonato de calcio	Calofort U comercializado por Specialty Minerals	2,91	
Pétalos de sílice	Copos de vidrio GF 750 M	5,23	
Promotor de adhesión	Dinasilano MTMO	0,86	
Cargas huecas	Expancel DE40 D30 comercializado por Nouryon	1,27	
Pigmento	Dióxido de titanio	0,86	
Humo de sílice	Cabot-Sil TS 720	0,77	
Composición de la parte A4			
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	
Oligómero modificado con metacrilato	SR 348 L comercializado por Sartomer®	53,84	
Oligómero modificado con metacrilato	SR 307 comercializado por Sartomer®	8,08	
Pétalos de sílice	Copos de vidrio GF 001 Epoxy	16,00	
Carbonato de calcio	Calofort U	18,72	
Pigmento	Ftalocianina	0,02	
Humo de sílice	Cabot-Sil TS 720	1,72	
Promotor de adhesión	Dinasilano 1146	1,62	

Las propiedades de esta masilla se recogen en la tabla 8.

[Tabla 8]

Propiedad	Unidad	Método de prueba	Valor
Densidad	g/cm ³	ISO 2781	1,35
Dureza Shore A	Shore A	ISO 868	55
Esfuerzo de pelado	N/25mm		50
Esfuerzo de cizallamiento	MPa	EN 2243-1	1,15

- 5 Es más, el tiempo de aplicación de la masilla preparada según el Ejemplo 4 es de 2 horas a temperatura ambiente o 30 min a 150 °C.

Ejemplo 5 (conforme)

- 10 El prepolímero de poliéter PTE5 se prepara como sigue: los compuestos T se introducen en un recipiente en las cantidades mencionadas en la Tabla 7, luego se añaden los compuestos E en la cantidad mencionada en la Tabla 9 así como el catalizador con agitación. La agitación se mantiene durante 40 minutos. La reacción es exotérmica, la temperatura está controlada entre 20 °C y 70 °C. Se recupera el prepolímero de poliéter PTE5 formado. La relación entre el número de grupos tiol y el número de grupos epóxido es 3,0.

- 15 Luego se preparó una composición de masilla conforme a la invención mezclando 100 g de la composición de la parte B5 que contenía el prepolímero de poliéter PTE5 conforme a la invención y 108 g de la composición de la parte A5 que contenía dos prepolímeros epóxido. Los componentes de las composiciones de las partes B5 y A5 se enumeran en la Tabla 9.

[Tabla 9]

Composición de PTE 5			
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	Número de grupos tiol o epóxido
Compuesto T de funcionalidad 2	DMDO (TEW: 91,15 g/eq)	53,46	0,586 eq. tioles
Compuesto T de funcionalidad 3	Thiocure® TEMPIC (TEW 180 g/eq a 184 g/eq)	1,99	0,011 eq. tioles
Compuesto E de funcionalidad 2	DER 732 P (TEW 310 g/eq a 330 g/eq)	20,94	0,065 eq. epóx.
Compuesto E de funcionalidad 2	DER 332 P (TEW 170 g/eq a 175 g/eq)	22,94	0,133 eq. epóx.
Catalizador	DBU	0,67	-
Composición de la parte B5			
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	
PTE5		82,23	
Disolvente	Acetato de etilo	5,02	
Promotor de adhesión	Durez 11078	2,47	
Catalizador	DBU	0,13	
Carbonato de calcio	Calofort U	2,79	
Pétalos de sílice	Copos de vidrio GF 750 M	5,06	
Pigmento	Dióxido de titanio	0,82	
Promotor de adhesión	Dinasilano MTMO	0,82	
Cargas huecas	Expancel DE40 D30	0,66	
Composición de la parte A5			
Componente	Denominación	Cantidad (en gramos)	
Prepolímero epóxido	DEN 431	26,08	
Prepolímero epóxido	DEN 332	26,08	
Plastificante	Benzoflex 9-88	10,95	
Pétalos de sílice	Copos de vidrio GF 001 Epoxy	15,28	
Carbonato de calcio	Calofort U	18,36	
Pigmento	Ftalocianina	0,02	
Humo de sílice	Cabot-Sil TS 720	1,67	
Promotor de adhesión	Dinasilano 1146	1,56	

Las propiedades de esta masilla se recogen en la tabla 10.

[Tabla 10]

Propiedad	Unidad	Método de prueba	Valor
Densidad	g/cm ³	ISO 2781	1,15
Dureza Shore A	Shore A	ISO 868	45
Esfuerzo de pelado	N/25mm		120
Esfuerzo de cizallamiento	MPa	EN 2243-1	1,5

Es más, el tiempo de aplicación de la masilla preparada según el Ejemplo 5 es de 2 horas a temperatura ambiente o 30 min a 150 °C.

REIVINDICACIONES

1. Prepolímero de politioéter que comprende grupos funcionales tiol, caracterizado por que se puede obtener mediante la reacción:

5 de al menos un compuesto T que presenta un número f de funcionalidades tiol seleccionado del grupo constituido por las funcionalidades 2, 3, 4 y 6, preferiblemente 3, 4 y 6, con al menos un compuesto E que presenta un número g de funcionalidades epóxido seleccionado del grupo constituido por las funcionalidades 2 y 3 y por que durante la reacción de al menos un compuesto T y al menos un compuesto E, los compuestos T que comprenden grupos tiol y los compuestos E que comprenden grupos epoxi reaccionan según una relación de número de grupos tiol a número de grupos epoxi de 3:1 a 4:1.

10 2. Prepolímero de politioéter según la reivindicación 1, caracterizado por que se puede obtener a partir de al menos un compuesto T que comprende al menos dos grupos seleccionados de los grupos siguientes:

b) $-(CH_2)_{nb}-SH$;

c) $-(CH_2)_{nc}-O-(CH_2)_{mc}-SH$;

d) $-(CH_2)_{nd}-O-(CO)-(CH_2)_{md}-SH$;

15 e) $-(CH_2)_{ne}-(CO)-O-(CH_2)_{me}-SH$;

f) $-(CH_2)_{nf}-O-(CH_2CH_2O)_{lf}-(CH_2)_{mf}-SH$;

g) $-(CH_2)_{ng}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{lg}-(CH_2)_{mg}-SH$;

h) $-(CH_2)_{nh}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{lh}-(CH_2)_{mh}-SH$;

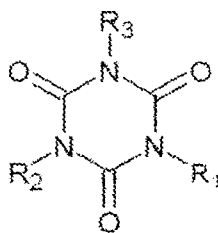
i) $-(CH_2)_{ni}-O-(CH_2CH_2O)_{li}-(CO)-(CH_2)_{mi}-SH$;

20 j) $-(CH_2)_{nj}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{lj}-(CO)-(CH_2)_{mj}-SH$;

k) $-(CH_2)_{nk}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{lk}-(CO)-(CH_2)_{mk}-SH$;

siendo cada uno de nb, nc, nd, ne, nf, ng, nh, ni, nj, nk un número entero de 0 a 10; siendo cada uno de mc, md, me, mf, mg, mh, mi, mj, mk un número entero de 0 a 10; y siendo cada uno de lf, lg, lh, li, lj, lk un número entero de 0 a 6.

25 3. Prepolímero de politioéter según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que se puede obtener a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (I):



en la que R₁, R₂ y R₃, idénticos o diferentes, se seleccionan de los grupos siguientes:

a) -alquilo C₁₋₁₀;

b) $-(CH_2)_{n1b}-SH$;

30 c) $-(CH_2)_{n1c}-O-(CH_2)_{m1c}-SH$;

d) $-(CH_2)_{n1d}-O-(CO)-(CH_2)_{m1d}-SH$;

e) $-(CH_2)_{n1e}-(CO)-O-(CH_2)_{m1e}-SH$;

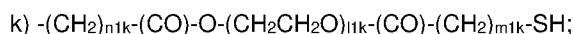
f) $-(CH_2)_{n1f}-O-(CH_2CH_2O)_{l1f}-(CH_2)_{m1f}-SH$;

g) $-(CH_2)_{n1g}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{l1g}-(CH_2)_{m1g}-SH$;

35 h) $-(CH_2)_{n1h}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l1h}-(CH_2)_{m1h}-SH$;

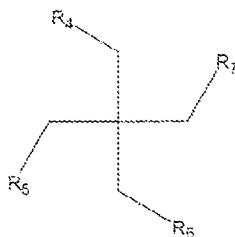
i) $-(CH_2)_{n1i}-O-(CH_2CH_2O)_{l1i}-(CO)-(CH_2)_{m1i}-SH$;

j) $-(CH_2)_{n1j}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l1j}-(CO)-(CH_2)_{m1j}-SH$;



siendo cada uno de $n1b, n1c, n1d, n1e, n1f, n1g, n1h, n1i, n1j, n1k$ un número entero de 0 a 10; cada uno de $m1c, m1d, m1e, m1f, m1g, m1h, m1i, m1j, m1k$ es un número entero de 0 a 10; y cada uno de $l1f, l1g, l1h, l1i, l1j, l1k$ un número entero de 0 a 6; con la condición de que al menos dos radicales de los radicales R_1, R_2 y R_3 se seleccionan de los grupos b) a k), preferiblemente R_1, R_2 y R_3 se seleccionan entre los grupos b) a k), de manera preferida R_1, R_2 y R_3 , idénticos, se seleccionan de los grupos d) $-(CH_2)_{n1d}-O-(CO)-(CH_2)_{m1d}-SH$ o e) $-(CH_2)_{n1e}-(CO)-O-(CH_2)_{m1e}-SH$; ventajosamente R_1, R_2 y R_3 se seleccionan del grupo d) $-(CH_2)_{n1d}-O-(CO)-(CH_2)_{m1d}-SH$ y particularmente dicho compuesto es el isocianurato de tris[2-(3-mercaptopropioniloxi)etilo].

4. Prepolímero de politioéter según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que se puede obtener a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (II):



en la que R_4, R_5, R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, se seleccionan de los grupos siguientes:

a) -alquilo C_{1-10} ;

b) $-(CH_2)_{n2b}-SH$;

c) $-(CH_2)_{n2c}-O-(CH_2)_{m2c}-SH$;

d) $-(CH_2)_{n2d}-O-(CO)-(CH_2)_{m2d}-SH$;

e) $-(CH_2)_{n2e}-(CO)-O-(CH_2)_{m2e}-SH$;

f) $-(CH_2)_{n2f}-O-(CH_2CH_2O)_{l2f}-(CH_2)_{m2f}-SH$;

g) $-(CH_2)_{n2g}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{l2g}-(CH_2)_{m2g}-SH$;

h) $-(CH_2)_{n2h}-O-(CO)-CH_2CH_2O)_{l2h}-(CH_2)_{m2h}-SH$;

i) $-(CH_2)_{n2i}-O-(CH_2CH_2O)_{l2i}-(CO)-(CH_2)_{m2i}-SH$;

j) $-(CH_2)_{n2j}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l2j}-(CO)-(CH_2)_{m2j}-SH$;

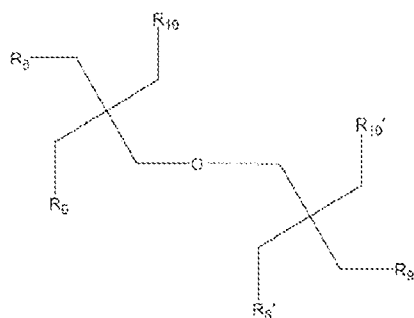
k) $-(CH_2)_{n2k}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{l2k}-(CO)-(CH_2)_{m2k}-SH$;

siendo cada uno de $n2b, n2c, n2d, n2e, n2f, n2g, n2h, n2i, n2j, n2k$ un número entero de 0 a 10; siendo cada uno de $m2c, m2d, m2e, m2f, m2g, m2h, m2i, m2j, m2k$ un número entero de 0 a 10; siendo cada uno de $l2f, l2g, l2h, l2i, l2j, l2k$ un número entero de 0 a 6; con la condición de que al menos dos radicales de los radicales R_4, R_5, R_6 y R_7 se seleccionen de los grupos b) a k).

5. Prepolímero de politioéter según la reivindicación 4, caracterizado por que se puede obtener a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (II) en la que R_4, R_5 y R_6 , idénticos, se seleccionan de los grupos h) $-(CH_2)_{n2h}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l2h}-(CH_2)_{m2h}-SH$ o i) $-(CH_2)_{n2i}-O-(CH_2CH_2O)_{l2i}-(CO)-(CH_2)_{m2i}-SH$ y R_7 se selecciona del grupo a) -alquilo C_{1-10} , preferiblemente R_4, R_5 y R_6 , idénticos, se seleccionan del grupo i) $-(CH_2)_{n2i}-O-(CH_2CH_2O)_{l2i}-(CO)-(CH_2)_{m2i}-SH$ y R_7 se selecciona del grupo a) -alquilo C_{1-10} ; particularmente dicho compuesto es tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano y tri(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano etoxilado.

6. Prepolímero de politioéter según la reivindicación 4, caracterizado por que se puede obtener a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (II) en la que R_4, R_5, R_6 y R_7 , idénticos, se seleccionan de los grupos h) $-(CH_2)_{n2h}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l2h}-(CH_2)_{m2h}-SH$ o i) $-(CH_2)_{n2i}-O-(CH_2CH_2O)_{l2i}-(CO)-(CH_2)_{m2i}-SH$, preferiblemente del grupo i) $-(CH_2)_{n2i}-O-(CH_2CH_2O)_{l2i}-(CO)-(CH_2)_{m2i}-SH$.

7. Prepolímero de politioéter según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que se puede obtener a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (III):



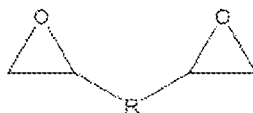
en la que R_8 , R_9 , R_{10} , R_8' , R_9' y R_{10}' , idénticos o diferentes, se seleccionan de los grupos siguientes:

- a) -alquilo C_{1-10} ;
- b) $-(CH_2)_{n_{3b}}-SH$;
- c) $-(CH_2)_{n_{3c}}-O-(CH_2)_{m_{3c}}-SH$;
- d) $-(CH_2)_{n_{3d}}-O-(CO)-(CH_2)_{m_{3d}}-SH$;
- e) $-(CH_2)_{n_{3e}}-(CO)-O-(CH_2)_{m_{3e}}-SH$;
- f) $-(CH_2)_{n_{3f}}-O-(CH_2CH_2O)_{l_{3f}}-(CH_2)_{m_{3f}}-SH$;
- g) $-(CH_2)_{n_{3g}}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{l_{3g}}-(CH_2)_{m_{3g}}-SH$;
- h) $-(CH_2)_{n_{3h}}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l_{3h}}-(CH_2)_{m_{3h}}-SH$;
- i) $-(CH_2)_{n_{3i}}-O-(CH_2CH_2O)_{l_{3i}}-(CO)-(CH_2)_{m_{3i}}-SH$;
- j) $-(CH_2)_{n_{3j}}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l_{3j}}-(CO)-(CH_2)_{m_{3j}}-SH$;
- k) $-(CH_2)_{n_{3k}}-(CO)-O-(CH_2CH_2O)_{l_{3k}}-(CO)-(CH_2)_{m_{3k}}-SH$

siendo cada uno de n_{3b} , n_{3c} , n_{3d} , n_{3e} , n_{3f} , n_{3g} , n_{3h} , n_{3i} , n_{3j} , n_{3k} un número entero de 0 a 10; cada uno de m_{3c} , m_{3d} , m_{3e} , m_{3f} , m_{3g} , m_{3h} , m_{3i} , m_{3j} , m_{3k} es un número entero de 0 a 10; cada uno de l_{3f} , l_{3g} , l_{3h} , l_{3i} , l_{3j} , l_{3k} es un número entero de 0 a 6; siempre que al menos dos radicales de los radicales R_8 , R_9 , R_{10} , R_8' , R_9' y R_{10}' se seleccionen de los grupos b) a k); preferiblemente R_8 , R_9 , R_{10} , R_8' , R_9' y R_{10}' se seleccionan de los grupos b) a k), de manera preferida R_8 , R_9 , R_{10} , R_8' , R_9' y R_{10}' , idénticos, se seleccionan de los grupos h) $-(CH_2)_{n_{3h}}-O-(CO)-(CH_2CH_2O)_{l_{3h}}-(CH_2)_{m_{3h}}-SH$ o i) $-(CH_2)_{n_{3i}}-O-(CH_2CH_2O)_{l_{3i}}-(CO)-(CH_2)_{m_{3i}}-SH$; preferiblemente R_8 , R_9 , R_{10} , R_8' , R_9' y R_{10}' , idénticos, se seleccionan del grupo i) $-(CH_2)_{n_{3i}}-O-(CH_2CH_2O)_{l_{3i}}-(CO)-(CH_2)_{m_{3i}}-SH$ y particularmente el compuesto de fórmula (III) es hexa(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol.

8. Prepolímero de politioéter según la reivindicación 1, caracterizado por que se puede obtener a partir de al menos un compuesto T de fórmula general (IV) $HS-R_{11}-SH$ con R_{11} seleccionado de los siguientes grupos: $-(CH_2)_q-(CO)-O-(CH_2CH_2)-O-(CO)-(CH_2)_s-$; $-[(CH_2)_q-O]_r-(CH_2)_s-$ y $-[(CH_2)_q-S]_r-(CH_2)_s-$, siendo q un número entero de 2 a 6, r es un número entero de 1 a 5 y s es un número entero de 2 a 10, preferiblemente el compuesto de fórmula (IV) se selecciona del grupo formado por di(3-mercaptopropionato) de glicol, dimercaptodioxaoctano y sulfuro de dimercaptodietilo.

9. Prepolímero de politioéter según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se puede obtener a partir de al menos un compuesto E de fórmula (V):



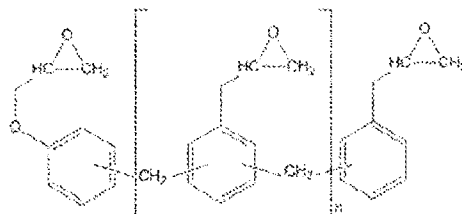
R es un grupo -alquil $C_{1-6}-O-R'$ -alquil C_{1-6} - y R' es un grupo que comprende al menos un radical seleccionado entre los radicales: -alquilo C_{1-6} ; -alquil $C_{1-6}-O-$; - arilo C_{6-10} ; y -aril $C_{6-10}-O-$; estando los radicales -aril C_{6-10} - y -aril $C_{6-10}-O-$ no sustituidos o sustituidos por al menos un grupo seleccionado entre -alquilo C_{1-6} y epóxido, preferiblemente R' se selecciona del grupo constituido por los siguientes grupos:

- (alquil $C_{1-6}-O$)- n ;
- aril C_{6-10} -(alquil C_{1-6} -aril $C_{6-10}-O$)- n ;
- aril C_{6-10} -(alquil C_{1-6} -aril C_{6-10})- n ;

- aril C₆₋₁₀-alquil C₁₋₆-aril C₆₋₁₀ epoxisustituido-alquil C₁₋₆-aril C₆₋₁₀-;

estando n comprendido entre 0 y 5.

10. Prepolímero según la reivindicación anterior, obtenible a partir de un compuesto E que corresponde a la fórmula (VI):



en la que n tiene un valor de 0 a 1.

11. Prepolímero de politioéter según la reivindicación 1, caracterizado por que se puede obtener mediante la reacción de al menos un compuesto T seleccionado del grupo formado por isocianurato de tris[2-(3-mercaptopropionilo)etilo], tri(3-mercaptopropionato de trimetilolpropano), tri(3-mercaptopropionato de trimetilolpropano etoxilado), hexa(3-mercaptopropionato de dipentaeritritol), di(3-mercaptopropionato) de glicol, dimercaptodioxaoctano y sulfuro de dimercaptodietilo, con al menos un compuesto E seleccionado del grupo formado por bisfenol A diglicidil éter y bisfenol F diglicidil éter.

12. Procedimiento para preparar el prepolímero de politioéter según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

- disponer de al menos un compuesto T que presente un número f de funcionalidades tiol seleccionados del grupo constituido por las funcionalidades 2, 3, 4 y 6;

- añadir a dicho compuesto T al menos un compuesto E que presente un número g de funcionalidades epóxido seleccionadas del grupo constituido por las funcionalidades 2 o 3, en una cantidad tal que la relación del número de grupos tiol al número de grupos epóxido sea de 3:1 a 4:1;

- añadir un catalizador antes y/o después de añadir dicho compuesto E;

- agitar la mezcla de reacción que comprenda el(los) compuesto(s) E y el(los) compuesto(s) T y el catalizador; y

- recuperar el prepolímero de politioéter obtenido.

13. Composición que comprende al menos un prepolímero de politioéter según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o preparada según el procedimiento de preparación según la reivindicación 12, teniendo dicho prepolímero de politioéter una funcionalidad seleccionada entre las funcionalidades 2, 3, 4, 5 y 6 y un oligómero seleccionado entre los oligómeros de (met)acrilato modificados y los oligómeros que contienen grupos epóxido, siendo la suma de funcionalidades del prepolímero de politioéter y del oligómero mayor que 4.

14. Composición según una cualquiera de la reivindicación 13, caracterizada por que comprende al menos una carga seleccionada entre cargas orgánicas y cargas inorgánicas, preferiblemente para su uso como sellador o masilla.