



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014031820-4 B1



(22) Data do Depósito: 21/06/2013

(45) Data de Concessão: 09/03/2021

(54) Título: ADUTO DE POLITIOÉTER E COMPOSIÇÃO

(51) Int.Cl.: C08G 75/02; C08L 81/02; C09J 181/02.

(30) Prioridade Unionista: 21/06/2012 US 13/529,237; 24/10/2012 US 13/659,152.

(73) Titular(es): PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC..

(72) Inventor(es): LAWRENCE G. ANDERSON; RENHE LIN; JUEXIAO CAI; MARFI ITO; RAQUEL KELEDJIAN.

(86) Pedido PCT: PCT US2013046948 de 21/06/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/192480 de 27/12/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/12/2014

(57) Resumo: ADUTO DE POLITIOÉTER E COMPOSIÇÃO. É descrito o uso de agentes de cura por adição de Michael em composições compreendendo polímeros contendo enxofre, tais como politioéteres e polissulfetos úteis em aplicações de selantes aeroespaciais. Os adutos contendo enxofre compreendendo grupos terminais de aceptor de Michael são também descritos. São também descritas composições incluindo catalisadores de amina de liberação controlada.

“ADUTO DE POLITIOÉTER E COMPOSIÇÃO”

Campo técnico

[0001] A presente invenção se refere ao uso de agentes químicos de cura por adição de Michael em composições compreendendo polímeros contendo enxofre, tais como politioéteres e polissulfetos, úteis em aplicações selantes aeroespaciais. A descrição também se refere a adutos contendo enxofre compreendendo grupos aceptores terminais de Michael e suas composições.

Histórico da Invenção

[0002] Selantes úteis em aplicações aeroespaciais e outras devem satisfazer aos exigentes requisitos mecânicos, químicos e ambientais. Os selantes podem ser aplicados a uma variedade de superfícies, incluindo superfícies metálicas, revestimentos de primer, revestimentos intermediários, revestimentos acabados, e revestimentos envelhecidos. Em selantes, tais como os descritos na patente americana No. 6.123.179, um catalisador de amina é usado para prover um produto curado. Esses sistemas tipicamente curam duas horas em forno e embora exibindo resistência a combustível e térmica aceitáveis para muitas aplicações, uma taxa de cura mais rápida e desempenho melhorado são desejáveis.

Sumário da Invenção

[0003] Agentes químicos de cura por adição de Michael são frequentemente utilizados em sistemas poliméricos de base acrílica e conforme descrito na patente americana No. 3.138.573, foram adaptados para uso em composições de polissulfeto. A aplicação de agentes químicos de cura por adição de Michael a polímeros contendo enxofre não apenas resulta em selantes curados com taxas de cura mais rápidas e

desempenho melhorado que inclui resistência a combustível e resistência térmica, como também provê um selante com propriedades físicas melhoradas, tal como alongamento.

[0004] Composições com vida útil pós-mistura estendida e taxa de cura controlada são também realizadas utilizando-se um catalisador de amina de liberação controlada. Nesses sistemas, um catalisador de amina, tal como uma base forte ou amina primária que produza uma taxa de reação rápida, é protegido ou encapsulado e dispersado na composição. Mediante exposição, por exemplo, à radiação ultravioleta, umidade ou temperatura, a amina catalítica é liberada e catalisa a reação por adição de Michael. Em certas concretizações, sistemas proporcionam uma vida útil pós-mistura superior a 2 horas a 12 horas e curam no prazo de 24 a 72 horas após o tempo útil de trabalho.

[0005] Em um primeiro aspecto, são providos adutos de politioéter compreendendo pelo menos dois grupos aceptores de Michael terminais.

[0006] Em um segundo aspecto, são providas composições compreendendo um polímero de politioéter compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos aceptores de Michael; e um composto tendo pelo menos dois grupos aceptores de Michael.

[0007] Em um terceiro aspecto, são providas composições compreendendo um aduto de politioéter provido pela presente invenção e um agente de cura compreendendo pelo menos dois grupos terminais que são reativos com grupos aceptores de Michael.

[0008] Em um quarto aspecto, são providas composições compreendendo (a) o aduto contendo enxofre provido pela

presente invenção; (b) um polímero contendo enxofre, compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos aceptores de Michael; e (c) um composto monomérico tendo pelo menos dois grupos aceptores de Michael.

[0009] Em um quinto aspecto, adutos contendo enxofre com terminação hidroxila são providos e compreendem os produtos de reação de reagentes compreendendo (a) um aduto de acceptor de Michael contendo enxofre provido pela presente invenção; e (b) um composto contendo um grupo hidroxila e um grupo que é reativo com os grupos terminais do aduto de acceptor de Michael contendo enxofre.

[0010] Em um sexto aspecto, são providas composições compreendendo (a) um aduto contendo enxofre com terminação hidroxila, provido pela presente invenção; e (b) um agente de cura de poliisocianato.

[0011] Em um sétimo aspecto, são providos adutos contendo enxofre com terminação amina compreendendo os produtos de reação de reagentes compreendendo (a) um aduto de acceptor de Michael contendo enxofre provido pela presente invenção; e (b) um composto contendo um grupo amina e um grupo que é reativo com os grupos terminais do aduto de acceptor de Michael contendo enxofre.

[0012] Em um oitavo aspecto, são providas composições compreendendo (a) um aduto contendo enxofre com terminação amina provido pela presente invenção; e (b) um agente de cura de poliisocianato.

[0013] Em um nono aspecto, são providos selantes curados compreendendo uma composição provida pela presente invenção.

[0014] Em um décimo aspecto, são providas aberturas vedadas com uma composição provida pela presente invenção.

[0015] Em um décimo-primeiro aspecto, métodos para vedar uma abertura são providos e compreendem (a) aplicar uma composição provida pela presente invenção, formulada como selante a pelo menos uma superfície definindo uma abertura; (b) montar as superfícies que definem a abertura; e (c) curar a composição para prover uma abertura vedada.

[0016] Em um décimo-segundo aspecto, são providas composições compreendendo (a) um composto compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos aceptores de Michael; (b) um composto tendo pelo menos dois grupos aceptores de Michael; e (c) um catalisador de amina de liberação controlada, sendo que pelo menos um de (a) e (b) compreende um polímero de politioéter.

[0017] Em um décimo-terceiro aspecto, é provido um método para utilizar uma composição compreendendo (a) um composto compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos aceptores de Michael; (b) um composto tendo pelo menos dois grupos aceptores de Michael; e (c) um catalisador de amina de liberação controlada, sendo que pelo menos um de (a) e (b) compreende um polímero de politioéter.

Descrição detalhada da Invenção

Definições

[0018] Para fins da descrição a seguir, fica entendido que as concretizações providas pela presente invenção podem considerar diversas variações e sequências de etapas alternativas, exceto quando expressamente especificado de outra forma. Além disso, com exceção dos exemplos, ou se indicado de outra forma, todos os números expressando, por exemplo, quantidades de ingredientes utilizados no relatório e nas reivindicações devem ser entendidos como modificados em

todos os casos pelo termo "cerca de". Consequentemente, salvo se indicado de outra forma, os parâmetros numéricos estabelecidos no relatório a seguir e nas reivindicações em anexo são aproximações que podem variar, dependendo das propriedades desejadas a serem obtidas. No mínimo e não com a intenção de restringir a aplicação da doutrina de equivalentes ao escopo das reivindicações, cada parâmetro numérico deve ser pelo menos interpretado à luz do número de dígitos significativos reportados e aplicando-se técnicas comuns de arredondamento.

[0019] Não obstante que as faixas e parâmetros numéricos que estabelecem o amplo escopo da invenção sejam aproximados, os valores numéricos citados nos exemplos específicos são reportados da forma mais precisa possível. Qualquer valor numérico, porém, inerentemente contém certos erros necessariamente resultantes da variação padrão encontrada em suas respectivas medições de teste.

[0020] Da mesma forma, deve ficar entendido que qualquer faixa numérica aqui citada pretende incluir todas as subfaixas nela incluídas. Por exemplo, uma faixa de "1 a 10" pretende incluir todas as subfaixas entre (e inclusive) o valor mínimo citado de cerca de 1 e o valor máximo citado de cerca de 10, ou seja, tendo um valor mínimo igual ou maior que cerca de 1 e um valor máximo igual ou menos que cerca de 10. Da mesma forma, neste pedido, o uso de "ou" significa "e/ou", salvo se especificamente citado de outra forma, mesmo que "e/ou" possa ser explicitamente utilizado em certos casos.

[0021] Um traço/hífen ("-") que não esteja entre duas letras ou símbolos é usado para indicar um ponto de ligação

para um substituinte ou entre dois átomos. Por exemplo, -CONH₂ é ligado a outra porção química através do átomo de carbono.

[0022] "Alcanodiila" se refere a um diradical de um grupo hidrocarboneto acíclico, saturado, de cadeia linear ou ramificada tendo, por exemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C₁₋₁₈), de 1 a 14 átomos de carbono (C₁₋₁₄), de 1 a 6 átomos de carbono (C₁₋₆), de 1 a 4 átomos de carbono (C₁₋₄) ou de 1 a 3 átomos de hidrocarboneto (C₁₋₃). Será apreciado que um alcanodiila ramificado tenha no mínimo três átomos de carbono. Em certas concretizações, o alcanodiila é alcanodiila C₂₋₁₄, alcanodiila C₂₋₁₀, alcanodiila C₂₋₈, alcanodiila C₂₋₆, alcanodiila C₂₋₄ e, em certas concretizações, alcanodiila C₂₋₃. Exemplos de grupos alcanodiila incluem metano-diila (-CH₂-), etano-1,2-diila (-CH₂CH₂-), propano-1,3-diila e iso-propano-1,2-diila (ex: -CH₂CH₂CH₂- e -CH(CH₃)CH₂), butano-1,4-diila (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), pentano-1,5-diila (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), hexano-1,6-diila (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), heptano-1,7-diila, octano-1,8-diila, nonano-1,9-diila, decano-1,10-diila, dodecano-1,12-diila, e similares.

[0023] "Alcanocicloalcano" se refere a um grupo hidrocarboneto saturado tendo um ou mais grupos cicloalquila e/ou cicloalcanodiila e um ou mais grupos alquila e/ou alcanodiila, onde cicloalquila, cicloalcanodiila, alquila e alcanodiila são aqui definidos. Em certas concretizações, cada grupo(s) cicloalquila e/ou cicloalcanodiila é C₃₋₆, C₅₋₆, e em certas concretizações, ciclohexila ou ciclohexanodiila. Em certas concretizações, cada grupo(s) alquila e/ou alcanodiila é C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃ e em certas concretizações, metila, metanodiila, etila ou etano-1,2-diila. Em certas

concretizações, o grupo alcanocicloalcano é alcanocicloalcano C₄₋₁₈, alcanocicloalcano C₄₋₁₆, alcanocicloalcano C₄₋₁₂, alcanocicloalcano C₄₋₈, alcanocicloalcano C₆₋₁₂, alcanocicloalcano C₆₋₁₀, alcanocicloalcano C₆₋₁₀, e em certas concretizações, alcanocicloalcano C₆₋₉. Exemplos de grupos alcanocicloalcano incluem 1,1,3,3-tetrametilciclohexano e ciclohexilmetano.

[0024] "Alcanodicloalcanodiila" se refere a um diradical de um grupo alcanocicloalcano. Em certas concretizações, o grupo alcanocicloalcanodiila é alcanocicloalcanodiila C₄₋₁₈, alcanocicloalcanodiila C₄₋₁₆, alcanocicloalcanodiila C₄₋₁₂, alcanocicloalcanodiila C₄₋₈, alcanocicloalcanodiila C₆₋₁₂, alcanocicloalcanodiila C₆₋₁₀, e em certas concretizações alcanocicloalcanodiila C₆₋₉. Exemplos de grupos alcanocicloalcanodiila incluem 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diila e ciclohexilmetano-4,4'-diila.

[0025] "Alcanoareno" se refere a um grupo hidrocarboneto tendo um ou mais grupos arila e/ou arenodiila e um ou mais grupos alquila e/ou alcanodiila, onde arila, arenodiila, alquila e alcanodiila são aqui definidos. Em certas concretizações, cada grupo(s) arila e/ou arenodiila é C₆₋₁₂, C₆₋₁₀, e em certas concretizações, fenila ou benzenodiila. Em certas concretizações, cada grupo(s) alquila e/ou alcanodiila é C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃, e em certas concretizações, metila, metanodiila, etila ou etano-1,2-diila. Em certas concretizações, o grupo alcanoareno é alcanoareno C₄₋₁₈, alcanoareno C₄₋₁₆, alcanoareno C₄₋₁₂, alcanoareno C₄₋₈, alcanoareno C₆₋₁₂, alcanoareno C₆₋₁₀, e em certas concretizações, alcanoareno C₆₋₉. Exemplos de grupos alcanoareno incluem difenil metano.

[0026] "Alcanoarenodiila" se refere a um diradical de um grupo alcanoareno. Em certas concretizações, o grupo alcanoarenodiila é alcanoarenodiila C₄₋₁₈, alcanoarenodiila C₄₋₁₆, alcanoarenodiila C₄₋₁₂, alcanoarenodiila C₄₋₈, alcanoarenodiila C₆₋₁₂, alcanoarenodiila C₆₋₁₀, e em certas concretizações alcanoarenodiila C₆₋₉. Exemplos de grupos alcanoarenodiila incluem difenil metano-4,4'-diila.

[0027] Grupo "alquenila" se refere a um grupo (R)₂C=C(R₂). Em certas concretizações, um grupo alquenila tem a estrutura -RC=C(R₂) onde o grupo alquenila é um grupo terminal e é ligado a uma molécula maior. Em tais concretizações, cada R pode ser selecionado, por exemplo, de hidrogênio e de alquila C₁₋₃. Em certas concretizações, cada R é hidrogênio e um grupo alquenila tem a estrutura -CH=CH₂.

[0028] "Alcoxi" se refere a um grupo -OR onde R é alquila, conforme aqui definido. Exemplos de grupos alcoxi incluem metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, e n-butoxi. Em certas concretizações, o grupo alcoxi é alcoxi C₁₋₈, alcoxi C₁₋₆, alcoxi C₁₋₄, e em certas concretizações, alcoxi C₁₋₃.

[0029] "Alquila" se refere a um monoradical de um grupo hidrocarboneto acíclico saturado de cadeia linear ou ramificada tendo, por exemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono, ou de 1 a 3 átomos de carbono. Será apreciado que um alquila ramificado possua no mínimo três átomos de carbono. Em certas concretizações, o grupo alquila é alquila C₂₋₆, alquila C₂₋₄, e em certas concretizações, alquila C₂₋₃. Exemplos de grupos alquila incluem metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, iso-butila, ter-butila, n-hexila, n-decila, tetradecila, e similares. Em

certas concretizações, o grupo alquila é alquila C₂₋₆, alquila C₂₋₄ e em certas concretizações, alquila C₂₋₃. Será apreciado que um alquila ramificado tenha pelo menos três átomos de carbono.

[0030] "Arenodiila" se refere a grupo aromático monocíclico ou policíclico diradical. Exemplos de grupos arenodiila incluem benzeno-diila e naftaleno-diila. Em certas concretizações, o grupo arenodiila é arenodiila C₆₋₁₂, arenodiila C₆₋₁₀, arenodiila C₆₋₉, e em certas concretizações, benzeno-diila.

[0031] "Cicloalcanodiila" se refere a um grupo hidrocarboneto diradical monocíclico ou policíclico saturado. Em certas concretizações, o grupo cicloalcanodiila é cicloalcanodiila C₃₋₁₂, cicloalcanodiila C₃₋₈, cicloalcanodiila C₃₋₆, e em certas concretizações, cicloalcanodiila C₅₋₆. Exemplos de grupos cicloalcanodiila incluem ciclohexano-1,4-diila, ciclohexano-1,3-diila, e ciclohexano-1,2-diila.

[0032] "Cicloalquila" se refere a um grupo monoradical hidrocarboneto monocíclico ou policíclico saturado. Em certas concretizações, o grupo cicloalquila é cicloalquila C₃₋₁₂, cicloalquila C₃₋₈, cicloalquila C₃₋₆, e em certas concretizações, cicloalquila C₅₋₆.

[0033] "Heteroalcanodiila" se refere a um grupo alcanodiila no qual um ou mais dos átomos de carbono são substituídos com um heteroátomo, tal como N, O, S ou P. Em certas concretizações de heteroalcanodiila, o heteroátomo é selecionado de N e O.

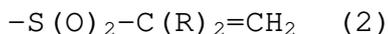
[0034] "Heterocicloalcanodiila" se refere a um grupo cicloalcanodiila no qual um ou mais dos átomos de carbono são substituídos com um heteroátomo, tal como N, O, S ou P. Em

certas concretizações de heterocicloalcanodiila, o heteroátomo é selecionado de N e O.

[0035] "Heteroarenodiila" se refere a um grupo arenodiila no qual um ou mais dos átomos de carbono são substituídos com um heteroátomo, tal como N, O, S ou P. Em certas concretizações de heteroarenodiila, o heteroátomo é selecionado de N e O.

[0036] "Heterocicloalcanodiila" se refere a um grupo cicloalcanodiila, no qual um ou mais dos átomos de carbono são substituídos com um heteroátomo, tal como N, O, S ou P. Em certas concretizações de heterocicloalcanodiila, o heteroátomo é selecionado de N e O.

[0037] Um "acceptor de Michael" se refere a um alqueno ativado, tal como um grupo alquenila próximo a um grupo extrator de elétrons, tal como grupo cetona, nitro, halo, nitrila, carbonila ou nitro. Aceptores de Michael são bastante conhecidos no estado da técnica. Um "grupo acceptor de Michael" se refere a um grupo alquenila ativado e um grupo extrator de elétrons. Em certas concretizações, um grupo acceptor de Michael é selecionado de vinil cetona, vinil sulfona, enamina, cetimina, oxazolidina, e um acrilato. Outros exemplos de aceptores de Michael são descritos em Mather et al., Prog. Polym. Sci. 2006, 31, 487-531, e incluem ésteres de acrilato, acrilonitrila, acrilamidas, maleimidas, metacrilatos de alquila, cianoacrilatos. Outros aceptores de Michael incluem vinil cetonas, aldeídos α,β -insaturados, vinil fosfonatos, acrilonitrila, vinil piridinas, certos compostos azo, β -ceto acetilenos, e ésteres de acetileno. Em certas concretizações, um grupo acceptor de Michael é derivado de uma vinil cetona e tem a estrutura de Fórmula (2):



[0038] onde cada R é independentemente selecionado de hidrogênio, flúor e alquila C₁₋₃. Em certas concretizações, cada R é hidrogênio. Em certas concretizações, cada R é hidrogênio. Em certas concretizações, um acceptor de Michael ou grupo acceptor de Michael não abrange acrilatos. Um "composto acceptor de Michael" se refere a um composto compreendendo pelo menos um acceptor de Michael. Em certas concretizações, um composto acceptor de Michael é divinil sulfona, e um grupo acceptor de Michael é vinilsulfonil(S(O)₂-CH₂=CH₂).

[0039] Conforme aqui utilizado, "polímero" se refere a oligômeros, homopolímeros e copolímeros. Salvo citação em contrário, pesos moleculares são pesos moleculares médios numéricos para materiais poliméricos indicados como "Mn" conforme determinado, por exemplo, através de cromatografia de permeação em gel, utilizando um padrão de poliestireno de forma reconhecida no estado da técnica.

[0040] "Substituído" se refere a um grupo no qual um ou mais átomos de hidrogênio são, cada qual independentemente, substituídos com substituinte(s) igual(ais) ou diferente(s). Em certas concretizações, o substituinte é selecionado de halogênio, -S(O)₂OH, -S(O)₂, -SH, -SR, onde R é alquila C₁₋₆, -COOH, -NO₂, -NR₂ onde cada R é independentemente selecionado de hidrogênio e alquila C₁₋₃, -CN, =O, alquila C₁₋₆, -CF₃, -OH, fenila, heteroalquila C₂₋₆, heteroarila C₅₋₆, alcoxi C₁₋₆, e -COR, onde R é alquila C₁₋₆. Em certas concretizações, o substituinte é selecionado de -OH, -NH₂, e alquila C₁₋₃.

[0041] Faz-se referência a certas concretizações de adutos contendo enxofre, compreendendo grupos aceptores de Michael

terminais, polímeros, composições, e métodos. As concretizações descritas não pretende restringir as reivindicações. Pelo contrário, as reivindicações pretendem abranger todas as alternativas, modificações e equivalentes.

Adutos Contendo Enxofre

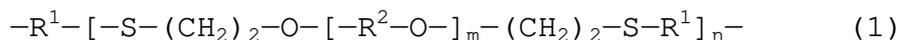
[0042] Os adutos contendo enxofre providos pela presente invenção compreendem grupos aceptores de Michael terminais. Polímeros contendo enxofre úteis na presente invenção incluem, por exemplo, politioéteres, polissulfetos, e suas combinações. Exemplos de politioéteres apropriados são descritos na patente americana No. 6.123.179. Exemplos de polissulfetos adequados são descritos na patente americana No. 4.623.711. Em certas concretizações, um aduto contendo enxofre pode ser difuncional, e em certas concretizações, pode ter uma funcionalidade maior que 2, tal como de 3, 4, 5, ou 6. Um aduto contendo enxofre pode compreender uma mistura de adutos contendo enxofre tendo funcionalidades diferentes, caracterizadas por uma funcionalidade média de 2,05 a 6, de 2,1 a 4, de 2,1 a 3, de 2,2 a 2,8 e em certas concretizações, de 2,4 a 2,6. Adutos contendo enxofre possuem pelo menos dois grupos aceptores de Michael terminais, e em certas concretizações, possuem dois grupos aceptores de Michael, 3, 4, 5 ou 6 grupos aceptores de Michael. Um aduto contendo enxofre pode compreender uma combinação de adutos tendo números diferentes de grupos aceptores de Michael, caracterizados, por exemplo, por uma funcionalidade média de acceptor de Michael de 2,05 a 6, de 2,1 a 4, de 2,1 a 3, de 2,2 a 2,8, e em certas concretizações, de 2,4 a 2,6.

[0043] Em certas concretizações, um aduto contendo enxofre compreende um aduto de politioéter caracterizado por um

politioéter contendo pelo menos dois grupos aceptores de Michael terminais.

[0044] Em certas concretizações, um aduto contendo enxofre compreende um aduto de politioéter compreendendo:

[0045] (a) uma cadeia principal compreendendo a estrutura de Fórmula (1):



[0046] onde cada R^1 é independentemente selecionado de um grupo n-alcanodiila C_{2-10} , de um grupo alcanodiila ramificado C_{3-6} , um grupo cicloalcanodiila C_{6-8} , um grupo alcanocicloalcanodiila C_{6-10} , um grupo heterocíclico, um grupo $-[(-CHR^3)_p-X-]_q-(CHR^3)_r-$, onde cada R^3 é independentemente selecionado de hidrogênio e metila; (ii) cada R^2 é independentemente selecionado de um grupo n-alcanodiila C_{2-10} , um grupo alcanodiila C_{3-6} ramificado, um grupo cicloalcanodiila C_{6-8} , um grupo alcanocicloalcanodiila C_{6-14} , um grupo heterocíclico, e um grupo $-[(-CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$; (iii) cada X é independentemente selecionado de O, S e de um grupo $-NR^6-$, onde R^6 é selecionado de H e de um grupo metila; (iv) m varia de 0 a 50; (v) n é um número inteiro variando de 1 a 60; (vi) p é um número inteiro variando de 2 a 6; (vii) q é um número inteiro variando de 1 a 5; e (viii) r é um número inteiro variando de 2 a 10; e (b) pelo menos dois grupos aceptores de Michael terminais.

[0047] Em certas concretizações de um composto de Fórmula (1), R^1 é $-[(-CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$ onde cada X é independentemente selecionado de -O- e -S-. Em certas concretizações, onde R^1 é $-[(-CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, cada X é -O- e em certas concretizações, cada X é -S-.

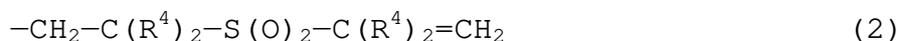
[0048] Em certas concretizações de um composto de Fórmula

(1), R^1 é $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$, onde cada X é independentemente selecionado de -O- e -S-. Em certas concretizações, onde R^1 é $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$, cada X é -O- e em certas concretizações, cada X é -S-.

[0049] Em certas concretizações, R^1 na Fórmula (3a) é $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, onde p é 2, X é O, q é 2, r é 2, R^2 é etanodiila, m é 2, e n é 9.

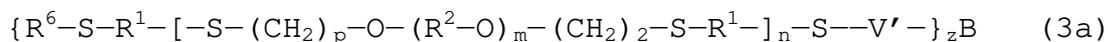
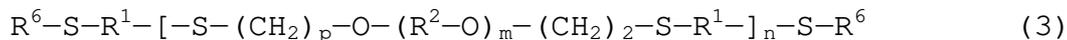
[0050] Grupos aceptores de Michael são bastante conhecidos no estado da técnica. Em certas concretizações, um grupo acceptor de Michael compreende um alqueno ativado, tal como um grupo alquenila próximo a um grupo extrator de elétrons, tal como grupo enona, nitro, halo, nitrila, carbonila, ou nitro. Em certas concretizações, um grupo acceptor de Michael é selecionado de uma vinil cetona, vinil sulfona, quinona, enamina, cetimina, aldimina e uma oxazolidina. Em certas concretizações, cada um dos grupos aceptores de Michael pode ser igual e, em certas concretizações, pelo menos algum dos grupos aceptores de Michael são diferentes.

[0051] Em certas concretizações, um grupo acceptor de Michael é derivado de vinil sulfona, e tem a estrutura de Fórmula (2):



[0052] onde cada R^4 é independentemente selecionado de hidrogênio e de alquila C_{1-3} . Em certas concretizações da Fórmula 2, cada R^4 é hidrogênio.

[0053] Em certas concretizações, onde o aduto contendo enxofre compreende um aduto de politioéter, o aduto de politioéter é selecionado de um aduto de politioéter de Fórmula (3), um aduto de politioéter de Fórmula (3a) e uma combinação dos mesmos:



[0054] onde cada R^1 é independentemente selecionado de alcanodiila C_{2-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-10} , heterocicloalcanodiila C_{5-8} , e $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, onde:

[0055] s é um número inteiro de 2 a 6;

[0056] q é um número inteiro de 1 a 5;

[0057] r é um número inteiro de 2 a 10;

[0058] cada R^3 é independentemente selecionado de hidrogênio e de metila; e

[0059] cada X é independentemente selecionado de $-O-$, $-S-$, e $-NHR-$, onde R é selecionado de hidrogênio e metila;

[0060] cada R^2 é independentemente selecionado de alcanodiila C_{1-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-14} , e $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, onde s , q , r , R^3 , e X são conforme definidos para R^1 ;

[0061] m é um número inteiro de 0 a 50;

[0062] n é um número inteiro de 1 a 60;

[0063] p é um número inteiro de 2 a 6;

[0064] B representa um núcleo de um agente polifuncionalizante com terminação vinila z -valente $B(-V)_z$, onde:

[0065] z é um número inteiro de 3 a 6; e

[0066] cada V é um grupo compreendendo um grupo vinila terminal; e

[0067] cada $-V'-$ é derivado da reação de $-V$ com um tiol; e

[0068] cada R^6 é independentemente uma porção compreendendo um grupo aceptor terminal de Michael.

[0069] Em certas concretizações de Fórmula (3) e na Fórmula

(3a), R^1 é $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$, onde p é 2, X é $-O-$, q é 2, r é 2, R^2 é etanodiila, m é 2, e n é 9.

[0070] Em certas concretizações de Fórmula (3) e Fórmula (3a), R^1 é selecionado de alcanodiila C_{2-6} e $-[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$.

[0071] Em certas concretizações de Fórmula (3) e Fórmula (3a), R^1 is $-[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, e em certas concretizações X é $-O-$ e em certas concretizações, X é $-S-$.

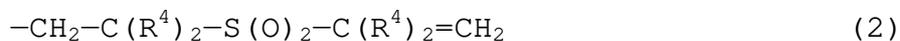
[0072] Em certas concretizações da Fórmula (3) e da Fórmula (3a), onde R^1 é $-[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, p é 2, r é 2, q é 1, e X é $-S-$; em certas concretizações onde p é 2, q é 2, r é 2, e X é $-O-$; e em certas concretizações, p é 2, r é 2, q é 1, e X é $-O-$.

[0073] Em certas concretizações de Fórmula (3) e Fórmula (3a), onde R^1 é $-[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, cada R^3 é hidrogênio e, em certas concretizações, pelo menos um R^3 é metila.

[0074] Em certas concretizações de adutos de Fórmula (3) e de Fórmula (3a), cada R^1 é igual e, em certas concretizações, pelo menos um R^1 é diferente.

[0075] Em certas concretizações de adutos de Fórmula (3) e de Fórmula (3a), cada R^6 é independentemente selecionado de uma vinil cetona, vinil sulfona, quinona, enamina, cetimina, aldimina e uma oxazolidina. Em certas concretizações, cada um dos grupos aceptores de Michael pode ser igual e, em certas concretizações, pelo menos alguns dos grupos aceptores de Michael são diferentes.

[0076] Em certas concretizações de adutos de Fórmula (3) e de Fórmula (3a), cada R^6 é independentemente derivado de uma vinil sulfona e tem a estrutura de Fórmula (2):



[0077] onde cada R^4 é independentemente selecionado de hidrogênio e de um alquila C_{1-3} . Em certas concretizações de compostos de Fórmula (3) e Fórmula (3a), onde cada R^6 é uma porção de Fórmula (2), cada R^4 é hidrogênio.

[0078] Em certas concretizações, um aduto contendo enxofre compreende um aduto de polissulfeto compreendendo pelo menos dois grupos aceptores de Michael terminais.

[0079] Conforme aqui utilizado, o termo polissulfeto se refere a um polímero que contém uma ou mais ligações dissulfeto, ou seja, ligações $-[S-S]-$, na cadeia polimérica principal e/ou nas posições pendentes na cadeia polimérica. Em certas concretizações, o polímero de polissulfeto terá duas ou mais ligações enxofre-enxofre. Polissulfetos apropriados estão disponíveis no mercado, e são fornecidos pela Akzo Nobel e Toray Fine Chemicals sob os nomes de Thiolo1-LP e Thioplast®. Os produtos Thioplast® estão disponíveis em uma ampla faixa de pesos moleculares, por exemplo, de menor que 1.100 a maior que 8.000, com o peso molecular sendo o peso molecular médio em gramas por mol. Em alguns casos, o polissulfeto tem um peso molecular médio numérico de 1.000 a 4.000. A densidade de retícula desses produtos também varia, dependendo da quantidade de agente de reticulação utilizado. O teor de $-SH$, ou seja, o teor de tiol ou mercaptano, desses produtos também pode variar. O teor de mercaptano e o peso molecular do polissulfeto pode afetar a velocidade de cura do polímero, com a velocidade de cura aumentando com o peso molecular.

[0080] Em certas concretizações providas pela presente invenção, uma composição de polissulfeto compreende: (a) de 90 moles por cento a 25 moles por cento de polímero de

dissulfeto com terminação mercaptano da Fórmula $HS(RSS)_mR-SH$; e (b) de 10 moles por cento a 75 moles por cento de polímero de polissulfeto com terminação dietil formal mercaptano da Fórmula $HS(RSS)_nR-SH$, onde R é $-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$; R é um membro divalente selecionado de alquila de 2 a 12 átomos de carbono, alquil tioéter de 4 a 20 átomos de carbono, alquil éter de 4 a 20 átomos de carbono e um átomo de oxigênio, alquil éter de 4 a 20 átomos de carbono e de 2 a 4 átomos de oxigênio, cada qual separado entre si por pelo menos 2 átomos de carbono, alicíclico de 6 a 12 átomos de carbono, e alquila inferior aromático; e o valor de m e n é tal que o polímero de polissulfeto com terminação dietil formal mercaptano e o polímero de dissulfeto com terminação mercaptano possuem um peso molecular médio de 1.000 Daltons a 4.000 Daltons, tal como 1.000 Daltons a 2.500 Daltons. Tais misturas poliméricas são descritas na patente americana No. 4.623.711, coluna 4, linha 18 à coluna 8, linha 35, a parte aqui citada sendo incorporada por referência na presente invenção. Em alguns casos, R na fórmula acima é $-CH_2-CH_2-$; $-C_2H_4-O-C_2H_4-$; $-C_2H_4-S-C_2H_4-$; $-C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_2H_4-$; ou $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$.

[0081] Em certas concretizações, um aduto contendo enxofre compreende um aduto de politioéter compreendendo pelo menos dois grupos aceptores de Michael terminais, um aduto de polissulfeto compreendendo pelo menos dois grupos aceptores de Michael terminais, ou uma combinação dos mesmos.

[0082] Em certas concretizações, os adutos de aceptor de Michael contendo enxofre providos pela presente invenção compreendem os produtos de reação de reagentes compreendendo: (a) um polímero contendo enxofre; e (b) um composto contendo um grupo aceptor de Michael e um grupo que é reativo com um

grupo terminal do polímero contendo enxofre.

[0083] Em certas concretizações, o polímero contendo enxofre é selecionado de um politioéter e de um polissulfeto, e uma combinação dos mesmos. Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre compreende um politioéter e, em certas concretizações, um polímero contendo enxofre compreende um polissulfeto. Um polímero contendo enxofre pode compreender uma mistura de politioéteres e/ou polissulfetos diferentes e os politioéteres e/ou polissulfetos podem ter funcionalidade igual ou diferente. Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre tem uma funcionalidade média de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3, e em certas concretizações, de 2,05 a 2,5. Por exemplo, um polímero contendo enxofre pode ser selecionado de um polímero contendo enxofre difuncional, um polímero contendo enxofre trifuncional, e uma combinação dos mesmos.

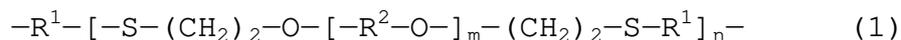
[0084] Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre é terminado com um grupo que é reativo com o grupo reativo terminal do composto (b). Em certas concretizações, o composto contendo um grupo aceptor de Michael possui dois grupos aceptores de Michael, e os grupos terminais do polímero contendo enxofre são reativos com grupos aceptores de Michael, tal como um grupo tiol. Um polímero contendo enxofre pode compreender grupos tiol terminais, grupos alquenila terminais ou grupos epoxi terminais.

[0085] Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre tem terminação tiol. Exemplos de politioéteres com funcionalidade tiol são descritos, por exemplo, na patente americana No. 6.172.179. Em certas concretizações, um politioéter com funcionalidade tiol compreende

Permapol®P3.1E, da PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

[0086] Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre compreende um politioéter compreendendo:

[0087] (a) uma cadeia principal compreendendo a estrutura de Fórmula (1):



[0088] onde:

[0089] (i) cada R^1 é independentemente selecionado de um grupo n-alcanodiila C_{2-10} , de um grupo alcanodiila ramificado C_{3-6} , um grupo cicloalcanodiila C_{6-8} , um grupo alcanocicloalcanodiila C_{6-10} , um grupo heterocíclico, um grupo $-[(-CHR^3-)_p-X-]_q-(CHR^3)_r-$, onde cada R^3 é independentemente selecionado de hidrogênio e metila;

[0090] (ii) cada R^2 é independentemente selecionado de um grupo n-alcanodiila C_{2-10} , um grupo alcanodiila C_{3-6} ramificado, um grupo cicloalcanodiila C_{6-8} , um grupo alcanocicloalcanodiila C_{6-14} , um grupo heterocíclico, e um grupo $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$;

[0091] (iii) cada X é independentemente selecionado de O, S e de um grupo $-NR^6-$, onde R^6 é selecionado de H e de um grupo metila;

[0092] (iv) m varia de 0 a 50;

[0093] (v) n é um número inteiro variando de 1 a 60;

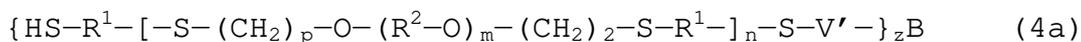
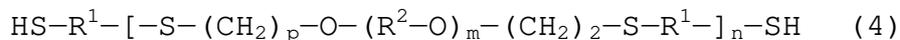
[0094] (vi) p é um número inteiro variando de 2 a 6;

[0095] (vii) q é um número inteiro variando de 1 a 5; e

[0096] (viii) r é um número inteiro variando de 2 a 10.

[0097] Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre compreende um politioéter selecionado de um politioéter de Fórmula (4), um politioéter de Fórmula (4a) e

uma combinação dos mesmos:



[0098] onde:

[0099] cada R^1 é independentemente selecionado de alcanodiila C_{2-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-14} , heterocicloalcanodiila C_{5-8} , e $\text{-}[(\text{-CHR}^3\text{-})_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{-CHR}^3\text{-})_r\text{-}$, onde:

[0100] s é um número inteiro de 2 a 6;

[0101] q é um número inteiro de 1 a 5;

[0102] r é um número inteiro de 2 a 10;

[0103] cada R^3 é independentemente selecionado de hidrogênio e metila; e

[0104] cada X é independentemente selecionado de -O- , -S- , e -NHR- , onde R é selecionado de hidrogênio e metila;

[0105] cada R^2 é independentemente selecionado de alcanodiila C_{1-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-14} e $\text{-}[(\text{-CHR}^3\text{-})_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{-CHR}^3\text{-})_r\text{-}$, onde s , q , r , R^3 , e X são conforme definidos como para R^1 ;

[0106] m é um número inteiro de 0 a 50;

[0107] n é um número inteiro de 1 a 60;

[0108] p é um número inteiro de 2 a 6;

[0109] B representa um núcleo de um agente multifuncionalizante com terminação vinila z -valente $B(\text{-V})_z$, onde:

[0110] z é um número inteiro de 3 a 6; e

[0111] cada V é um grupo compreendendo um grupo vinila terminal; e

[0112] cada $\text{-V}'\text{-}$ é derivado da reação de -V com um tiol.

[0113] Em certas concretizações, na Fórmula (4) e na

Fórmula (4a), R^1 é $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$, onde p é 2, X é $-O-$, q é 2, r é 2, R^2 é etanodiila, m é 2, e n é 9.

[0114] Em certas concretizações de Fórmula (4) e de Fórmula (4a), R^1 é selecionado de alcanodiila C_{2-6} e de $-[(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$.

[0115] Em certas concretizações de Fórmula (4) e de Fórmula (4a), R^1 é $-[(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$ e em certas concretizações, X é $-O-$ e em certas concretizações, X é $-S-$.

[0116] Em certas concretizações de Fórmula (4) e de Fórmula (4a), onde R^1 é $-[(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, p é 2, r é 2, q é 1, e X é $-S-$; em certas concretizações onde p é 2, q é 2, r é 2, e X é $-O-$; e em certas concretizações, p é 2, r é 2, q é 1, e X é $-O-$.

[0117] Em certas concretizações de Fórmula (4) e Fórmula (4a), onde R^1 é $-[(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, cada R^3 é hidrogênio e, em certas concretizações, pelo menos um R^3 é metila.

[0118] Em certas concretizações de Fórmula (4) e de Fórmula (4a), cada R^1 é igual e, em certas concretizações, pelo menos um R^1 é diferente.

[0119] Vários métodos podem ser usados para preparar tais politioéteres. Exemplos de politioéteres com funcionalidade tiol apropriados e métodos para sua produção, são descritos na patente americana No. 6.172.179, coluna 2, linha 29 à coluna 4, linha 22; coluna 6, linha 39 à coluna 10, linha 50; e coluna 11, linhas 65 à coluna 12, linha 22, cujas partes citadas são aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Tais politioéteres com funcionalidade tiol podem ser difuncionais, ou seja, polímeros lineares tendo dois grupos tiol terminais ou polifuncionais, ou seja, polímeros ramificados que possuem três ou mais grupos tiol terminais.

Tais politioéteres com funcionalidade tiol estão disponíveis no comércio, por exemplo, como Permapol®P3.1E da PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA.

[0120] Politioéteres com funcionalidade tiol apropriados podem ser produzidos reagindo-se um divinil éter ou misturas de divinil éteres com excesso de ditiol ou uma mistura de ditióis. Por exemplo, ditióis apropriados para uso na preparação de politioéteres com funcionalidade tiol incluem os que possuem a Fórmula (5), outros ditióis aqui descritos ou combinações de qualquer um dos ditióis aqui descritos.

[0121] Em certas concretizações, um ditiol tem a estrutura de Fórmula (5):



[0122] onde:

[0123] R^1 é selecionado de alcanodiila C_{2-6} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-10} , heterocicloalcanodiila C_{5-8} , e $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$;

[0124] onde:

[0125] cada R^3 é independentemente selecionado de hidrogênio e metila;

[0126] cada X é independentemente selecionado de -O-, -S- e -NR-, onde R é selecionado de hidrogênio e metila;

[0127] s é um número inteiro de 2 a 6;

[0128] q é um número inteiro de 1 a 5; e

[0129] r é um número inteiro de 2 a 10.

[0130] Em certas concretizações de um ditiol de Fórmula (5), R^1 é $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$.

[0131] Em certas concretizações de um composto de Fórmula (5), X é selecionado de -O- e -S- e assim $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ na Fórmula (5) é $-[(\text{-CHR}^3\text{-})_p\text{-O-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ ou $-[(\text{-}$

$\text{CHR}^3_2\text{-})_p\text{-S-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$. Em certas concretizações, p e r são iguais, tais como quando p e r são ambos dois.

[0132] Em certas concretizações de um ditiol de Fórmula (5), R^1 é selecionado de alcanodiila C_{2-6} e $\text{-}[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$.

[0133] Em certas concretizações, R^1 é $\text{-}[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$, e em certas concretizações X é -O- e em certas concretizações, X é -S- .

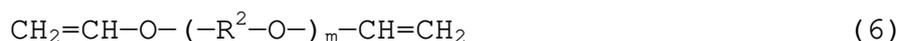
[0134] Em certas concretizações, quando R^1 for $\text{-}[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$, p é 2, r é 2, q é 1, e X é -S- ; em certas concretizações, quando p for 2, q é 2, r é 2, e X é -O- ; e em certas concretizações, p é 2, r é 2, q é 1, e X é -O- .

[0135] Em certas concretizações, quando R^1 for $\text{-}[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$, cada R^3 é hidrogênio e, em certas concretizações, pelo menos um R^3 é metila.

[0136] Exemplos de ditióis adequados incluem, por exemplo, 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilssulfeto, dimercaptodietilssulfeto substituído com metila, dimercaptodietilssulfetyo substituído com dimetila, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxapentano, e uma combinação de qualquer um dos anteriormente mencionados. Um politiol pode ter um ou mais grupos pendentes selecionados de um grupo alquila inferior (ex: C_{1-6}), um grupo alcoxi inferior, e um grupo hidroxila. Grupos alquila pendentes adequados incluem, por exemplo, alquila linear C_{1-6} , alquila C_{3-6} ramificado, ciclopentila, e ciclohexila.

[0137] Outros exemplos de ditióis adequados incluem dimercaptodietilssulfeto (DMDS) (na Fórmula (5), R^1 é $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$, onde p é 2, r é 2, q é 1, e X é $-S-$); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (na Fórmula (5), R^1 é $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$, onde p é 2, q é 2, r é 2, e X é $-O-$); e 1,5-dimercapto-3-oxapentano (na Fórmula (5), R^1 é $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$, onde p é 2, r é 2, q é 1, e X é $-O-$). É também possível utilizar ditióis que incluem tanto heteroátomos na cadeia carbônica principal como grupos alquila pendentes, tais como os grupos metila. Tais compostos incluem, por exemplo, DMDS substituído com metila, tal como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$, $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ e DMDS substituído com dimetila, tal como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH(CH_3)CH_2-SH$ e $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$.

[0138] Divinil éteres apropriados para preparar politioéteres e adutos de politioéter incluem, por exemplo, divinil éteres de Fórmula (6):



[0139] onde R^2 na Fórmula (6) é selecionado de um grupo n-alcanodiila C_{2-6} , um grupo cicloalcanodiila C_{6-8} , um grupo alcanocicloalcanodiila C_{6-10} , e $-[(-CH_2-)_p-O-]_q-(CH_2)_r-$, onde p é um número inteiro variando de 2 a 6, q é um número inteiro de 1 a 5, e r é um número inteiro de 2 a 10. Em certas concretizações de um divinil éter de Fórmula (6), R^2 é um grupo n-alcanodiila C_{2-6} , um grupo alcanodiila C_{3-6} ramificado, um grupo cicloalcanodiila C_{6-8} , um grupo alcanocicloalcanodiila C_{6-10} , e em certas concretizações, $-[(-CH_2-)_p-O-]_q-(CH_2)_r-$.

[0140] Divinil éteres apropriados incluem, por exemplo, compostos contendo pelo menos um grupo oxialcanodiila, tal

como de 1 a 4 grupos oxialcanodiila, ou seja, compostos nos quais m na Fórmula (6) é um número inteiro variando de 1 a 4. Em certas concretizações, m na Fórmula (6) é um número inteiro variando de 2 a 4. É também possível empregar misturas de divinil éter disponíveis no mercado que são caracterizadas por um valor médio não integral para o número de unidades de oxialcanodiila por molécula. Assim, m na fórmula (6) pode também assumir valores de número racional variando de 0 a 10,0, tal como de 1,0 a 10,0, de 1,0 a 4,0, ou de 2,0 a 4,0.

[0141] Exemplos de divinil éteres apropriados incluem, por exemplo, divinil éter, etileno glicol divinil éter (EG-DVE) (R^2 na Fórmula (6) é etanodiila e m é 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R^2 na Fórmula (6) é butanodiila e m é 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R^2 na Fórmula (6) é hexanodiila e m é 1), dietileno glicol divinil éter (DEG-DVE) (R^2 na Fórmula (5) é etanodiila e m é 2), trietileno glicol divinil éter (R^2 na Fórmula (14) é etanodiila e m é 3), tetraetileno glicol divinil éter (R^2 na Fórmula (6) é etanodiila e m é 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetraidrofuril divinil éter; monômeros de trivinil éter, tais como trimetilolpropano trivinil éter; monômeros de éter tetrafuncionais, tais como pentaeritritol tetravinil éter; e combinações de dois ou mais de tais monômeros de polivinil éter. Um polivinil éter pode ter um ou mais grupos pendentos, selecionados de grupos alquila, grupos hidroxila, grupos alcoxi, e grupos amina.

[0142] Em certas concretizações, divinil éteres nos quais R^2 na Fórmula (6) é alcanodiila C_{3-6} ramificado, podem ser preparados reagindo-se um composto de poliidroxi com

acetileno. Exemplos de divinil éteres deste tipo incluem compostos nos quais R^2 na Fórmula (6) é um grupo metanodiila substituído com alquila, tal como $-CH(CH_3)-$ (por exemplo misturas de Pluriol®, tal como o divinil éter Pluriol®E-200 (BASF Corp., Parsippany, DJ), para o qual R^2 na Fórmula (6) é etanodiila e m é 3,8) ou um etanodiila substituído com alquila (por exemplo, $-CH_2CH(CH_3)-$, tais como as misturas poliméricas DPE, incluindo DPE-2 e DPE-3 (International Specialty Products, Wayne, NJ)).

[0143] Outros divinil éteres úteis incluem compostos nos quais R^2 na Fórmula (6) é politetraidrofurila (poli-THF) ou polioxialcanodiila, tais como os que possuem em média aproximadamente 3 unidades monoméricas.

[0144] Dois ou mais tipos de monômeros de polivinil éteres de Fórmula (6) podem ser usados. Assim, em certas concretizações, dois ditióis de Fórmula (5) e um monômero de polivinil éter de Fórmula (6), um ditiol de Fórmula (5) e dois monômeros de polivinil éter de Fórmula (6), dois ditióis de Fórmula (5) e dois monômeros de divinil éter de Fórmula (6) e mais de dois compostos de uma ou de ambas Fórmula (5) e Fórmula (6), podem ser usados para produzir uma variedade de politioéteres com funcionalidade tiol.

[0145] Em certas concretizações, um monômero de polivinil éter compreende de 20 a menos que 50 moles por cento dos reagentes utilizados no preparo de um politioéter com funcionalidade tiol e, em certas concretizações, de 30 a menos que 50 moles por cento.

[0146] Em certas concretizações providas pela presente invenção, quantidades relativas de ditióis e divinil éteres são selecionadas para produzir politioéteres tendo grupos

tiol terminais. Assim, um ditiol de Fórmula (5) ou uma mistura de pelo menos dois ditióis diferentes de Fórmula (5) são reagidos com um divinil éter de Fórmula (6) ou uma mistura de pelo menos dois divinil éteres diferentes de Fórmula (6) em quantidades relativas, de forma que a razão molar de grupos tiol para grupos vinila é maior que 1:1, tal como 1:1 a 2,0:1,0.

[0147] A reação entre os compostos de ditióis e divinil éteres pode ser catalisada por um catalisador de radical livre. Catalisadores de radical livre incluem, por exemplo, compostos azo, por exemplo, azobisnitrilas, tais como azo(bis)isobutironitrila (AIBN); peróxidos orgânicos, tais como peróxido de benzoíla e peróxido de t-butila; e peróxidos inorgânicos, tal como peróxido de hidrogênio. O catalisador pode ser um catalisador de radical livre, um catalisador iônico, ou radiação ultravioleta. Em certas concretizações, o catalisador não compreende compostos ácidos ou básicos, e não produz compostos ácidos ou básicos na decomposição. Exemplos de catalisadores de radical livre incluem catalisador tipo azo, tal como Vazo®-57 (DuPont), Vazo®-64 (DuPont), Vazo®-67 (DuPont), V-70® (Wako Specialty Chemicals) e V-65B® (Wako Specialty Chemicals). Exemplos de outros catalisadores de radical livre são peróxidos de alquila, tal como peróxido de t-butila. A reação pode ser também efetuada através de irradiação com luz ultravioleta, com ou sem uma porção catiônica fotoiniciante.

[0148] Politioéteres com funcionalidade tiol providos pela presente invenção podem ser preparados combinando-se pelo menos um composto de Fórmula (5) e pelo menos um composto de Fórmula (6) seguido de adição de um catalisador apropriado e

conduzindo a reação a uma temperatura de 30°C a 120°C, tal como 70°C a 90°C, por um período de 2 a 4 horas, tal como de 2 a 6 horas.

[0149] Conforme aqui descrito, os politioéteres com terminação tiol podem compreender um politioéter polifuncional, ou seja, podem ter uma funcionalidade média maior que 2,0. Politioéteres polifuncionais apropriados com terminação tiol incluem, por exemplo, os que possuem a estrutura de Fórmula (7):



[0150] onde: (i) A compreende, por exemplo, uma estrutura de Fórmula (1), (ii) B denota um resíduo z-valente de um agente polifuncionalizante; e (iii) z tem um valor médio maior que 2,0, e, em certas concretizações, um valor entre 2 e 3, um valor entre 2 e 4, um valor entre 3 e 6, e em certas concretizações, é um número inteiro de 3 a 6.

[0151] Agentes polifuncionalizantes apropriados para uso na preparação de tais polímeros polifuncionais com funcionalidade tiol incluem agentes trifuncionalizantes, ou seja, compostos onde z é 3. Agentes trifuncionalizantes apropriados incluem, por exemplo, trietil cianurato (TAC), 1,2,3-propanotritiol, tritióis contendo isocianurato e suas combinações, conforme descrito na publicação americana No. 2010/0010133 nos parágrafos [0102]-[0105], cuja parte citada é aqui incorporada por referência. Outros agentes polifuncionalizantes úteis incluem trimetilolpropano trivinil éter, e os politióis descritos nas patentes americanas Nos. 4.366.307; 4.609.762; e 5.225.472. Misturas de agentes polifuncionalizantes podem também ser usadas.

[0152] Como resultado, politioéteres com funcionalidade

tiol apropriados para uso em concretizações providas pela presente descrição podem ter uma ampla faixa de funcionalidade média. Por exemplo, agentes trifuncionalizantes podem prover funcionalidades médias de 2,05 a 3,0, tais como de 2,1 a 2,6. Faixas mais amplas de funcionalidade média podem ser obtidas utilizando-se agentes polifuncionalizantes tetrafuncionais ou com funcionalidade maior. A funcionalidade pode também ser afetada por fatores, tais como estequiometria, conforme será entendido no estado na técnica.

[0153] Politioéteres com funcionalidade tiol com uma funcionalidade maior que 2,0 podem ser preparados de forma similar à dos politioéteres difuncionais com funcionalidade tiol, descritos na publicação americana No. 2010/0010133. Em certas concretizações, politioéteres podem ser preparados combinando-se (i) um ou mais ditióis aqui descritos, com (ii) um ou mais divinil éteres aqui descritos, e (iii) um ou mais agentes polifuncionalizantes. A mistura pode então ser reagida, opcionalmente na presença de um catalisador apropriado, para dar um politioéter com funcionalidade tiol tendo uma funcionalidade maior que 2,0.

[0154] Assim, em certas concretizações, um politioéter com terminação tiol compreende o produto de reação de reagentes compreendendo:

[0155] (a) um ditiol de Fórmula (5):



[0156] onde:

[0157] R^1 é selecionado de alcanodiila C_{2-6} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-10} , heterocicloalcanodiila C_{5-8} , e $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ onde:

[0158] cada R^3 é independentemente selecionado de hidrogênio e metila;

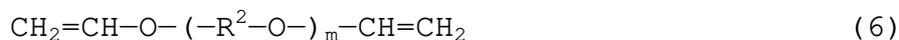
[0159] cada X é independentemente selecionado de -O-, -S- -NH- e -NR-, onde R é selecionado de hidrogênio e metila;

[0160] s é um número inteiro de 2 a 6;

[0161] q é um número inteiro de 1 a 5; e

[0162] r é um número inteiro de 2 a 10; e

[0163] (b) um divinil éter de Fórmula (6):



[0164] onde cada R^2 é independentemente selecionado de um n-alcanodiila C_{1-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-14} , e $-[(-\text{CHR}^3-)-\text{X-}]_q-(-\text{CHR}^3-)_r-$, onde s, q, r, R^3 e X são conforme acima definidos;

[0165] m é um número inteiro de 0 a 50;

[0166] n é um número inteiro de 1 a 60; e

[0167] p é um número inteiro de 2 a 6.

[0168] E, em certas concretizações, os reagentes compreendem (c) um composto polifuncional, tal como um composto polifuncional $\text{B}(-\text{V})_z$, onde B, V- e z são conforme aqui definidos.

[0169] Politioéteres com terminação tiol providos pela presente invenção representam politioéteres com terminação tiol tendo uma distribuição de peso molecular. Em certas concretizações, politioéteres com terminação tiol úteis podem exibir um peso molecular médio numérico variando de 500 Daltons a 20.000 Daltons, em certas concretizações, de 2.000 Daltons a 5.000 Daltons, e em certas concretizações, de 3.000 Daltons a 4.000 Daltons. Em certas concretizações, politioéteres com terminação tiol úteis exibem uma polidispersidade (M_w/M_n ; peso molecular médio ponderal/peso

molecular médio numérico) variando de 1 a 20, e em certas concretizações, de 1 a 5. A distribuição de peso molecular de politioéteres com terminação tiol pode ser caracterizada através de cromatografia de permeação em gel.

[0170] Em certas concretizações, os politioéteres com terminação tiol providos pela presente descrição são essencialmente livres ou livres de ligações sulfona, éster e/ou dissulfeto. Conforme aqui utilizado, o termo "essencialmente livre de ligações sulfona, éster e/ou dissulfeto" significa que menos de 2 moles por cento das ligações no polímero com funcionalidade tiol são ligações sulfona, éster e/ou dissulfeto. Como resultado, em certas concretizações, os politioéteres com funcionalidade tiol resultantes são também essencialmente livres ou livres de ligações sulfona, éster⁴ e/ou dissulfeto.

[0171] Para preparar um aduto de acceptor de Michael contendo enxofre, um polímero contendo enxofre, tal como os aqui descritos, podem ser reagidos com (b) um composto contendo um grupo que é reativo com os grupos terminais do polímero contendo enxofre e um grupo acceptor de Michael.

[0172] Em certas concretizações, um grupo acceptor de Michael é selecionado de uma vinil cetona, vinil sulfona, quinona, enamina, cetimina, aldimina, e de uma oxazolidina. Em certas concretizações, um grupo acceptor de Michael é uma vinil cetona, e em certas concretizações, uma vinil sulfona, tal como divinil sulfona. Em concretizações nas quais o composto contendo um grupo acceptor de Michael é divinil sulfona, o polímero contendo enxofre pode ter terminação tiol, tal como um politioéter com terminação tiol, um polissulfeto com terminação tiol, ou uma combinação dos

mesmos.

[0173] A reação entre um polímero contendo enxofre e um composto contendo um grupo aceptor de Michael e um grupo que é reativo com um grupo terminal do polímero contendo enxofre, pode ser conduzida na presença de um catalisador apropriado.

[0174] Em certas concretizações, as composições providas pela presente invenção compreendem um catalisador, tal como um catalisador de amina. Por exemplo, em concretizações nas quais o polímero contendo enxofre tem terminação tiol e o composto é um aceptor de Michael difuncional, a reação pode ocorrer na presença de um catalisador de amina. Exemplos de catalisador de amina adequados incluem, por exemplo, trietilenodiamina (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7 (DBU), pentametildietilenotriamina (PMDETA), benzildimetilamina (BDMA), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter, e N'-(3-dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina.

Composições

[0175] Agentes químicos de adição de Michael podem ser empregados numa variedade de formas juntamente com polímeros contendo enxofre para prover composições curáveis. Por exemplo, uma composição curável provida pela presente invenção pode compreender (a) um polímero contendo enxofre e um agente de cura de aceptor de Michael; (b) um aduto de aceptor de Michael contendo enxofre e um agente de cura compreendendo pelo menos dois grupos terminais que são reativos com grupos aceptores de Michael; ou (c) um polímero contendo enxofre e um agente de cura compreendendo uma

combinação de um acceptor de Michael monomérico e de um aduto de acceptor de Michael monomérico.

Polímero contendo enxofre e agente de cura de acceptor de Michael

[0176] Em certas concretizações, as composições providas pela presente invenção compreendem um polímero contendo enxofre e um agente de cura de acceptor de Michael. Um polímero contendo enxofre pode ser um politioéter ou combinação de politioéteres tendo grupos terminais reativos com o acceptor de Michael; um polissulfeto ou combinação de polissulfetos tendo grupos terminais reativos com o acceptor de Michael; ou uma combinação de qualquer um dos anteriormente citados. Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre tem terminação tiol. Em tais concretizações, um acceptor de Michael será polifuncional e terá grupos de acceptor de Michael reativos com os grupos terminais do polímero contendo enxofre.

[0177] Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre compreende um politioéter com terminação tiol, incluindo qualquer um dos politioéteres com terminação tiol aqui descritos, tal como um politioéter com terminação tiol de Fórmula (1). Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre compreende um politioéter com terminação tiol, tal como um politioéter com terminação tiol de Fórmula (4), Fórmula (4a) ou uma combinação dos mesmos. Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre é selecionado de um polímero difuncional contendo enxofre, um polímero contendo trifuncional e uma combinação dos mesmos. Em certas concretizações, um polímero com terminação tiol compreende uma mistura de polímeros contendo enxofre tendo uma

funcionalidade média de 2 a 3, e em certas concretizações, de 2,2 a 2,8. Em certas concretizações, um politioéter com terminação tiol compreende Permapol®3.1E, da PRC-DeSoto International.

[0178] Um acceptor de Michael polifuncional tem pelo menos dois grupos de acceptor de Michael. Um acceptor de Michael polifuncional pode ter uma funcionalidade média de acceptor de Michael de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3, e em certas concretizações, de 2,05 a 2,5. Em certas concretizações, um acceptor de Michael polifuncional é difuncional, tal como divinil cetona e divinil sulfona. Um acceptor de Michael tendo uma funcionalidade maior que dois pode ser preparado reagindo-se um composto contendo um grupo acceptor de Michael e um grupo reativo com grupos terminais de um agente polifuncionalizante, tais como os aqui descritos, utilizando condições apropriadas de reação.

[0179] Em certas concretizações, quando o acceptor de Michael é utilizado como agente de cura, o peso molecular do acceptor de Michael é inferior a 600 Daltons, inferior a 400 Daltons, e em certas concretizações, inferior a 200 Daltons.

[0180] Em certas concretizações, um acceptor de Michael compreende de cerca de 0,5% em peso a cerca de 20% em peso da composição, de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso, de cerca de 2% em peso a cerca de 8% em peso, de cerca de 2% em peso a cerca de 6% em peso e, em certas concretizações, de cerca de 3% em peso a cerca de 5% em peso, onde a porcentagem em peso baseia-se no peso total em sólidos secos da composição.

Aduto de acceptor de Michael contendo enxofre e um agente de cura

[0181] Em certas concretizações, uma composição compreende um aduto de acceptor de Michael contendo enxofre provido pela presente invenção e um agente de cura polimérico contendo enxofre.

[0182] Nessas composições, um aduto contendo enxofre compreende qualquer um dos adutos aqui descritos. Em certas concretizações, um aduto contendo enxofre compreende um aduto de politioéter, e em certas concretizações, um aduto de politioéter tem uma funcionalidade média de 2 a 3, de 2,2 a 2,8, e em certas concretizações, de 2,4 a 2,6. Em certas concretizações, um aduto contendo enxofre tem uma funcionalidade média de 2.

[0183] Em certas concretizações, um aduto acceptor de Michael contendo enxofre compreende um composto de Fórmula (3), Fórmula (3a) ou uma combinação dos mesmos, e o agente de cura polimérico contendo enxofre compreende um politioéter de Fórmula (4), Fórmula (4a) ou uma combinação dos mesmos. Em certas concretizações, o aduto contendo enxofre compreende o aduto de acceptor de Michael de Permapol®3.1E. Em certas concretizações, o agente de cura polimérico contendo enxofre compreende Permapol®3.1E.

[0184] Em certas concretizações, um aduto de acceptor de Michael contendo enxofre compreende um composto de Fórmula (3), Fórmula (3a) ou uma combinação dos mesmos e o agente de cura polimérico contendo enxofre compreende um polissulfeto. Em certas concretizações, o aduto contendo enxofre compreende o aduto de acceptor de Michael de Permapol®3.1E. Em certas concretizações, o polímero contendo enxofre compreende um polissulfeto selecionado de um polissulfeto Thiokol-LP®, um polissulfeto Thioplast® e uma combinação dos mesmos.

[0185] Nessas composições, os grupos de acceptor de Michael do aduto são reativos com os grupos terminais do polímero contendo enxofre. Por exemplo, os grupos de acceptor de Michael podem ser grupos alquenila ativados, por exemplo, grupos de acceptor de Michael, e o polímero contendo enxofre compreende grupos tiol terminais.

[0186] Um polímero contendo enxofre utilizado como agente de cura compreende pelo menos dois grupos terminais reativos com os grupos de acceptor de Michael. Um polímero contendo enxofre utilizado como agente de cura em tais composições pode compreender um politioéter incluindo qualquer um dos aqui descritos, um polissulfeto incluindo qualquer um dos aqui descritos ou uma combinação dos mesmos. O polímero contendo enxofre pode ter uma funcionalidade média de cerca de 2 ou qualquer funcionalidade de cerca de 2 e cerca de 6, tal como de cerca de 2 a cerca de 4, ou de cerca de 2 a cerca de 3.

[0187] Em certas concretizações, o agente de cura polimérico contendo enxofre compreende um politioéter com terminação tiol, tal como, por exemplo, Permapol®3.1E. Em certas concretizações, o polímero contendo enxofre compreende um polissulfeto com terminação tiol tal como, por exemplo, um polissulfeto Thiokol-LP®, um polissulfeto Thioplast® ou uma combinação dos mesmos.

[0188] Em tais concretizações, quando utilizado como agente de cura, um polímero contendo enxofre compreende de cerca de 20% em peso a cerca de 90% em peso da composição, de cerca de 30% em peso a cerca de 80% em peso, de cerca de 40% em peso a cerca de 60% em peso e em certas concretizações, cerca de 50% em peso, onde a porcentagem em peso é baseada no peso seco

total da composição.

[0189] Em tais composições, um aduto de acceptor de Michael contendo enxofre compreende de cerca de 20% em peso a cerca de 90% em peso da composição, de cerca de 30% em peso a cerca de 80% em peso, de cerca de 40% em peso a cerca de 60% em peso, e em certas concretizações, cerca de 50%, onde a porcentagem em peso é baseada no peso seco total da composição.

[0190] Composições compreendendo um aduto de acceptor de Michael contendo enxofre e um agente de cura polimérico contendo enxofre pode compreender um catalisador, tal como um catalisador de amina incluindo qualquer um dos aqui descritos.

[0191] Em certas concretizações, uma composição compreende um aduto de politioéter e um agente de cura. Um aduto de politioéter inclui qualquer um dos aqui descritos, tais como adutos de politioéter de Fórmula (3), Fórmula (3a) e suas combinações.

[0192] Em certas concretizações de tais composições, a composição compreende um aduto de acceptor de Michael contendo enxofre provido pela presente invenção e um agente de cura selecionado de um polímero contendo enxofre, compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com os grupos de acceptor de Michael, um tiol monomérico, um politiol, uma poliamina, uma poliamina bloqueada, e uma combinação de qualquer um dos anteriormente citados. Em certas concretizações, um agente de cura compreende um polímero contendo enxofre compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com os grupos de acceptor de Michael; em certas concretizações um tiol monomérico; em certas

concretizações, um politiol; em certas concretizações, uma poliamina; e em certas concretizações, uma poliamina bloqueada. Em certas concretizações de tais composições, um agente de cura compreende um polímero contendo enxofre compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com os grupos de acceptor de Michael e um composto contendo pelo menos dois grupos terminais, reativos com os grupos de acceptor de Michael selecionados de um tiol monomérico, um politiol, uma poliamina, uma poliamina bloqueada, e uma combinação de qualquer um dos anteriormente citados.

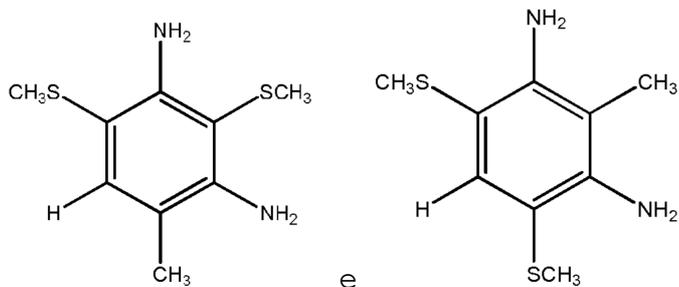
[0193] Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos de acceptor de Michael é selecionado de um polímero de politioéter compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos de acceptor de Michael, um polímero de polissulfeto compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos de acceptor de Michael, e uma combinação dos mesmos. Em certas concretizações, os grupos terminais reativos com os grupos de acceptor de Michel são grupos tiol terminais. Em tais concretizações, um politioéter com terminação tiol pode ser selecionado de um politioéter de Fórmula (4), um politioéter de Fórmula (4a) e uma combinação dos mesmos. Em certas concretizações, o agente de cura polimérico contendo enxofre compreende um polissulfeto com terminação tiol tal como, por exemplo, polímeros de polissulfeto Thiokol-LP® e Thioplast®.

[0194] Em certas composições, o agente de cura compreende um tiol monomérico. Um tiol monomérico se refere a um composto contendo pelo menos dois grupos tiol terminais. Exemplos de tióis monoméricos incluem ditióis de Fórmula (5).

Politióis se referem a compostos de peso molecular mais alto tendo grupos tiol terminais e grupos tiol na cadeia principal.

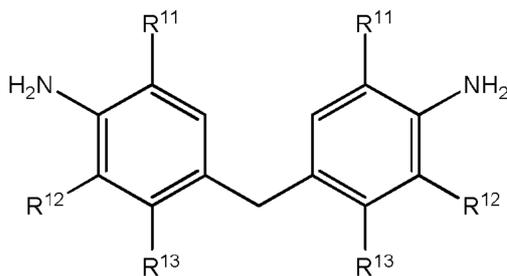
[0195] Exemplos de poliaminas incluem, por exemplo, poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas aromáticas, e suas misturas. Em certas concretizações, a poliamina pode incluir uma poliamina contendo pelo menos dois grupos funcionais independentemente selecionados de amina primária ($-NH_2$), amina secundária ($-NH-$) e suas combinações. Em certas concretizações, a poliamina possui pelo menos dois grupos amina primária.

[0196] Em certas concretizações, uma poliamina é uma poliamina contendo enxofre. Exemplos de poliaminas apropriadas contendo enxofre são isômeros de benzenodiamino-bis(metiltio)-, tais como 1,3-benzenodiamino-4-metil-2,6-bis(metiltio)- e 1,3-benzenodiamino-2-metil-4,6-bis(metiltio)-, tendo a estrutura:



[0197] Tais poliaminas contendo enxofre estão disponíveis no mercado, por exemplo, sendo fornecidas pela Albermale Corporation com a marca Ethacure®300.

[0198] Poliaminas apropriadas incluem também, por exemplo, poliaminas tendo a seguinte estrutura:



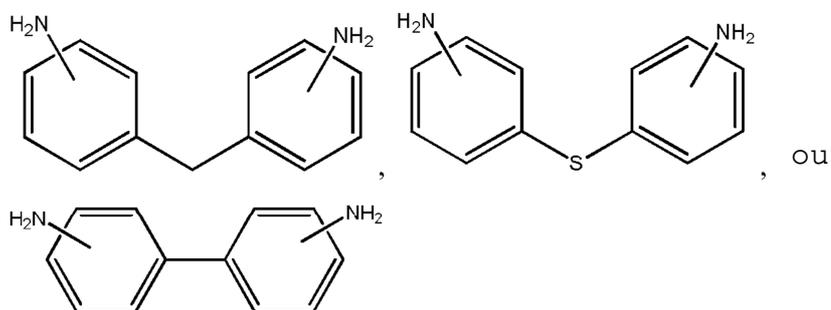
[0199] onde cada R^{11} e cada R^{12} são independentemente selecionados de grupos metila, etila, propila, e isopropila, e cada R^{13} é independentemente selecionado de hidrogênio e cloro. Exemplos de agentes de cura contendo amina incluem os compostos seguintes fornecidos pela Lonza, Ltd. (Basel, Suíça); Lonzacure® M-DIPA, Lonzacure® M-DMA, Lonzacure® M-MEA, Lonzacure® M-DEA, Lonzacure® M-MIPA, Lonzacure® M-CDEA.

[0200] Em certas concretizações, uma poliamina compreende uma diamina, tal como 4,4'-metilenobis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (Lonzacure® M-CDEA), 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno, 2,6-diamino-3,5-dietil-tolueno e suas misturas (coletivamente dietiltoluenodiamina ou DETDA), uma diamina contendo enxofre, tal como Ethacure® 300, 4,4'-metilenobis(2-cloroanilina) e suas misturas. Outras diaminas apropriadas incluem 4,4'-metilenobis(dialquilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-dimetilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metileno-bis(2-etil-6-metilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-diisopropilanilina), 4,4'-metileno-bis(2-isopropil-6-metilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-dietil-3-cloroanilina), e combinações de qualquer um dos anteriormente citados.

[0201] Além disso, exemplos de poliaminas apropriadas incluem etilenoaminas, tais como etilenodiamina (EDA), dietilenotriamina (DETA), trietilenotetramina (TETA), tetraetilenopentamina (TEPA), pentaetilenohexamina (PEHA),

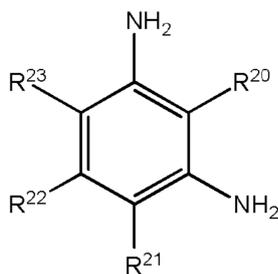
piperazina, morfolina, morfolina substituído, piperidina, piperidina substituído, dietilenodiamina (DEDA), 2-amino-1-etilpiperazina, e suas combinações. Em certas concretizações, uma poliamina pode ser selecionada de um ou mais isômeros de dialquil C₁₋₃ toluenodiamina, tal como 3,5-dimetil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dimetil-2,6-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,4-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,6-toluenodiamina, e suas combinações. Em certas concretizações, uma poliamina pode ser selecionada de metileno dianilina, di(para-aminobenzoato) de trimetilenoglicol e suas combinações.

[0202] Em certas concretizações, uma poliamina inclui um composto tendo a estrutura:



[0203] Em certas concretizações, uma poliamina inclui uma ou mais metileno bis anilinas, um ou mais sulfetos de anilina, e/ou uma ou mais bianilinas que podem ser representadas pelas estruturas gerais descritas, por exemplo, no parágrafo [0072] da publicação americana No. 2011/0092639, aqui incorporada por referência.

[0204] Em certas concretizações, uma poliamina inclui compostos representados pela estrutura geral:



[0205] onde R^{20} , R^{21} , R^{22} e R^{23} são independentemente selecionados de alquila C_{1-3} , CH_3-S- , e halogênio, tal como, embora não restritos a cloro e bromo. Em certas concretizações, uma poliamina representada pela estrutura imediatamente precedente pode ser dietil tolueno diamina (DETDA), onde R^{23} é metila, R^{20} e R^{21} são, cada qual, etila, e R^{22} é hidrogênio. Em certas concretizações, a poliamina é 4,4'-metilenodianilina.

[0206] Exemplos de poliaminas bloqueadas incluem cetiminas, enaminas, oxazolidinas, aldiminas, e imidazolidinas. Em certas concretizações, a poliamina bloqueada é Vestamin®A 139.

Aduto de polímero contendo enxofre, polímero contendo enxofre, e um composto tendo pelo menos dois grupos de acceptor de Michael

[0207] Em certas concretizações, uma composição compreende um polímero contendo enxofre e um aduto de acceptor de Michael contendo enxofre. Em certas concretizações, uma composição compreende um polímero contendo enxofre, um acceptor de Michael polifuncional, e um aduto de acceptor de Michael contendo enxofre.

[0208] Nessas composições, um polímero contendo enxofre compreende pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos de acceptor de Michael. Nessas composições, o polímero contendo enxofre pode ser selecionado de um polímero de

politioéter, de um polímero de polissulfeto, ou de uma combinação dos mesmos, incluindo um polímero de politioéter ou polímero de polissulfeto apropriado provido pela presente invenção.

[0209] Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre é selecionado de forma que os grupos terminais sejam reativos com o acceptor de Michael polifuncional e o com o aduto de acceptor de Michael contendo enxofre. Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre compreende grupos tiol terminais incluindo qualquer um dos politioéteres com terminação tiol, polissulfetos com terminação tiol e suas combinações aqui descritas.

[0210] Em certas concretizações de tais composições, um aduto de polímero contendo enxofre compreende um aduto de polímero de politioéter provido pela presente invenção, um aduto de polímero de polissulfeto provido pela presente invenção ou uma combinação dos mesmos.

[0211] Quando uma composição compreende um acceptor de Michael monomérico polifuncional, qualquer acceptor de Michael monomérico tendo pelos menos dois grupos de acceptor de Michael, tal como, por exemplo, divinil sulfona ou outros aceptores de Michael, podendo, inclusive, ser usado qualquer um dos aqui descritos.

[0212] Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre é selecionado de um politioéter de Fórmula (3), Fórmula (3a) e uma combinação dos mesmos; um aduto de acceptor de Michael polifuncional é selecionado de um aduto de Fórmula (4), Fórmula (4a) e uma combinação dos mesmos; e um acceptor de Michael monomérico polifuncional é selecionado de um composto contendo dois ou mais grupos alquênica ativados,

tais como vinil cetona ou vinil sulfona, tal como divinil sulfona.

[0213] Em tais concretizações, o acceptor de Michael polifuncional e o aduto de acceptor de Michael compreendem 10% em peso a 90% em peso da composição, de 20% em peso a 80% em peso, de 30% em peso a 70% em peso, e em certas concretizações, de 40% em peso a 60% em peso, onde a % em peso baseia-se no peso total de sólidos secos da composição.

[0214] Composições compreendendo um polímero contendo enxofre, um acceptor de Michael polifuncional, e um aduto de polímero contendo enxofre pode compreender um catalisador, tal como um catalisador de amina incluindo qualquer um dos aqui descritos.

Mistura Epóxi

[0215] Em certas concretizações, as composições providas pela presente invenção compreendem um agente de cura epóxi. Assim, além de um agente de cura de acceptor de Michael, um agente de cura polimérico contendo enxofre, e/ou um agente de cura de aduto de acceptor de Michael contendo enxofre, uma composição pode compreender um ou mais agentes de cura poliepóxi. Exemplos de epóxios apropriados incluem, por exemplo, resinas poliepóxido, tais como diepóxido de hidantoína, diglicidil éter de Bisfenol-A, diglicidil éter de Bisfenol-F, epóxidos do tipo Novolac®, tais como DENTM 438 (da Dow), certas resinas insaturadas epoxidadas, e combinações de qualquer um dos anteriormente citados. Um poliepóxido se refere a um composto contendo dois ou mais grupos epóxi reativos.

[0216] Em certas concretizações, um agente de cura poliepóxi compreende um polímero com funcionalidade epóxi.

Exemplos de polímeros apropriados com funcionalidade epóxi incluem os polímeros poliformais com funcionalidade epóxi descritos no pedido de patente americana No.série 13/050.988 e os polímeros de politioéter com funcionalidade epóxi descritos na patente americana No. 7.671.145. Em geral, quando utilizado como agente de cura, um polímero com funcionalidade epóxi tem um peso molecular inferior a cerca de 2.000 Daltons, inferior a cerca de 1.500 Daltons, inferior a cerca de 1.000 Daltons, e em certas concretizações, inferior a cerca de 500 Daltons.

[0217] Nessas composições, um epóxi pode compreender de cerca de 0,5% em peso a cerca de 20% em peso da composição, de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso, de cerca de 2% em peso a cerca de 8% em peso, de cerca de 2% em peso a cerca de 6% em peso, e em certas concretizações, de cerca de 3% em peso a cerca de 5% em peso, onde a porcentagem em peso é baseada no peso total de sólidos da composição.

Mistura de Isocianato

[0218] Em certas concretizações, as composições providas pela presente invenção compreendem um agente de cura de isocianato. Assim, além de um agente de cura de acceptor de Michael, um agente de cura polimérico contendo enxofre, e/ou um agente de cura de aduto de acceptor de Michael contendo enxofre, uma composição pode compreender um ou mais agentes de cura de poliisocianato que são reativos com grupos tiol, porém não reativos com grupos aceptores de Michael, tais como grupos vinil sulfona. Exemplos de agentes de cura de isocianato incluem alil isocianato, isocianato de 3-isopropenil- α , α -dimetilbenzila, diisocianato de tolueno, e combinações de qualquer um dos anteriormente mencionados.

Agentes de cura de isocianato estão disponíveis no mercado e incluem, por exemplo, produtos com as marcas Baydyr® (Bayer MaterialScience), Desmodur® (Bayer MaterialScience), Solubond® (DSM), ECCO (ECCO), Vestanat® (Evonik), Irodur® (Huntsman), Rhodocoat™ (Perstorp), e Vancham® (V.T.Vanderbilt). Em certas concretizações, um agente de cura de poliisocianato compreende grupos isocianato que são reativos com grupos tiol e que são menos reativos com grupos de acceptor de Michael.

[0219] Em certas concretizações, um agente de cura de isocianato compreende um polímero com funcionalidade isocianato. Exemplos de polímeros apropriados com funcionalidade isocianato incluem os polímeros poliformais com funcionalidade isocianato descritos no pedido de patente americana No. série 13/051.002. Em geral, quando usado como agente de cura, um polímero com funcionalidade isocianato tem um peso molecular inferior a cerca de 2.000 Daltons, inferior a cerca de 1.500 Daltons, inferior a cerca de 1.000 Daltons, e em certas concretizações, inferior a cerca de 500 Daltons.

[0220] Em tais composições, um epóxi pode compreender cerca de 0,5% em peso a cerca de 20% em peso da composição, de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso, de cerca de 2% em peso a cerca de 8% em peso, de cerca de 2% em peso a cerca de 6% em peso, e em certas concretizações, de cerca de 3% em peso a cerca de 5% em peso da composição, onde a porcentagem em peso é baseada no peso total de sólidos da composição.

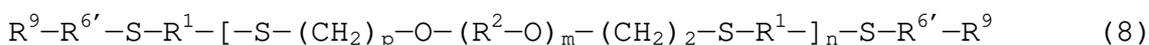
Cura com Hidroxila e Amina

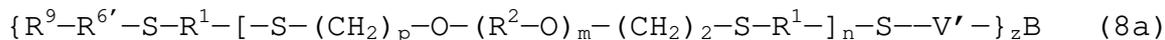
[0221] Os adutos de acceptor de Michael contendo enxofre providos pela presente invenção podem também ser modificados para uso em aplicações específicas e agentes químicos de

cura. Por exemplo, aplicações de selagem por pulverização requerem cura rápida sem aquecimento. Os sistemas à base de amina utilizando agentes de cura epóxi são bastante adequados para tais aplicações. Conseqüentemente, os adutos de acceptor de Michael contendo enxofre podem ser adaptados a outros agentes químicos de cura, modificando-se ou capeando-se os grupos de acceptor de Michael terminais, por exemplo, com grupos hidroxila ou grupos amina.

[0222] Adutos contendo enxofre com terminação hidroxila podem ser preparados reagindo-se um aduto de acceptor de Michael contendo enxofre provido pela presente invenção, tal como um aduto de Fórmula (1), Fórmula (3) ou Fórmula (3a) e um composto contendo um grupo tiol terminal e um grupo hidroxila terminal. Em certas concretizações, um composto contendo um grupo tiol terminal e um grupo hidroxila terminal tem a estrutura $\text{HS-R}^{11}\text{-OH}$, onde R^{11} é selecionado de alcanodiila C_{2-6} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-10} , heterocicloalcanodiila C_{5-8} , arenodiila C_{6-8} , alcanoarenodila C_{6-10} , heteroarenodila C_{5-8} , e $-\text{[(-CHR}^3\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, onde q , r , s , X e R^3 são conforme definidos para Fórmula (5). Em certas concretizações, um aduto contendo enxofre é derivado de Permapol®3.1E. A reação pode ocorrer na presença de um catalisador a uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 50°C.

[0223] Em certas concretizações, um aduto contendo enxofre com terminação hidroxila compreende um aduto de politioéter com terminação hidroxila de Fórmula (8), um aduto de politioéter com terminação hidroxila de Fórmula (8a), e uma combinação dos mesmos:





[0224] onde:

[0225] cada R^1 é independentemente selecionado de alcanodiila C_{2-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-10} , heterocicloalcanodiila C_{5-8} , e $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, onde:

[0226] s é um número inteiro de 2 a 6;

[0227] q é um número inteiro de 1 a 5;

[0228] r é um número inteiro de 2 a 10;

[0229] cada R^3 é independentemente selecionado de hidrogênio e metila; e

[0230] cada X é independentemente selecionado de $-O-$, $-S-$ e $-NHR-$, onde R é selecionado de hidrogênio e metila;

[0231] cada R^2 é independentemente selecionado de alcanodiila C_{1-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-14} , e $-[(-CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, onde s , q , r , R^3 e X são conforme definidos para R^1 ;

[0232] m é um número inteiro de 0 a 50;

[0233] n é um número inteiro de 1 a 60;

[0234] p é um número inteiro de 2 a 6;

[0235] B representa um núcleo de um agente polifuncionalizante com terminação vinila z -valente $B(-V)_z$, onde:

[0236] z é um número inteiro de 3 a 6; e

[0237] cada V é um grupo compreendendo um grupo vinila terminal; e

[0238] cada $-V'-$ é derivado da reação de $-V$ com um tiol;

[0239] cada $-R^{6'}$ é $CH_2-C(R^4)_2-S(O)_2-C(R^4)_2-CH_2-$, onde cada R^4 é independentemente selecionado de hidrogênio e de alquila C_{1-3} ; e

[0240] cada R⁹- é uma porção contendo um grupo hidroxila terminal.

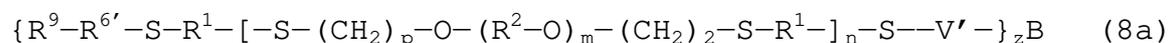
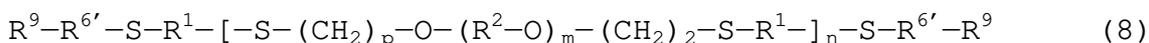
[0241] Em certas concretizações de Fórmula (8) e Fórmula (8a), R⁹ é -S-R¹¹-OH, onde R¹¹ é aqui definido.

[0242] Em certas concretizações, composições compreendem um ou mais adutos contendo enxofre com terminação hidroxila e um ou mais agentes de cura de poliisocianato. Exemplos de agentes de cura de isocianato apropriados incluem diisocianato de tolueno, e combinações de qualquer um dos anteriormente citados. Agentes de cura de isocianato estão disponíveis no mercado e incluem, por exemplo, produtos com a marca Baydur® (Bayer MaterialScience), Desmodur® (Bayer MaterialScience), Solubond® (DSM), ECCO (ECCO), Vestanat® (Evonik), Irodur® (Huntsman), Rhodocoat™ (Perstorp) e Vanchem® (V.T.Vanderbilt).

[0243] Adutos contendo enxofre com terminação amina podem ser preparados reagindo-se um aduto de aceptor de Michael contendo enxofre provido pela presente invenção, tal como um aduto de Fórmulas (1), (3) ou (3a) e um composto contendo um grupo tiol terminal e um grupo amina terminal. Em certas concretizações, um composto contendo um grupo tiol terminal e um grupo hidroxila terminal tem a estrutura HS-R¹¹-N(R¹²)H, onde R¹¹ é selecionado de alcanodiila C₂₋₆, cicloalcanodiila C₆₋₈, alcanocicloalcanodiila C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiila C₅₋₈, arenodiila C₆₋₈, alcanorenodiila C₆₋₁₀, heteroarenodiila C₅₋₈, e $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$, onde q, r, s, X e R³ são conforme definidos para Fórmula (5). Em certas concretizações, R¹² é selecionado de hidrogênio e de alquila C₁₋₃ e em certas concretizações, R¹² é hidrogênio. Em certas concretizações, um aduto contendo enxofre é derivado de Permapol®3.1E. A reação

pode ocorrer na presença de um catalisador a uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 50°C.

[0244] Em certas concretizações, um aduto contendo enxofre com terminação amina compreende um aduto de politioéter com terminação amina de Fórmula (8), um aduto de politioéter com terminação amina de Fórmula (8a), e uma combinação dos mesmos:



[0245] onde:

[0246] cada R^1 é independentemente selecionado de alcanodiila C_{2-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-10} , heterocicloalcanodiila C_{5-8} , e $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(-CHR^3)_r-$, onde:

[0247] s é um número inteiro de 2 a 6;

[0248] q é um número inteiro de 1 a 5;

[0249] r é um número inteiro de 2 a 10;

[0250] cada R^3 é independentemente selecionado de hidrogênio e metila; e

[0251] cada X é independentemente selecionado de $-O-$, $-S-$ e $-NHR-$, onde R é selecionado de hidrogênio e metila;

[0252] cada R^2 é independentemente selecionado de alcanodiila C_{1-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-14} , e $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$, onde s , q , r , R^3 e X são conforme definidos para R^1 ;

[0253] m é um número inteiro de 0 a 50;

[0254] n é um número inteiro de 1 a 60;

[0255] p é um número inteiro de 2 a 6;

[0256] B representa um núcleo de um agente polifuncionalizante com terminação vinila z -valente $B(-V)_z$,

onde:

[0257] z é um número inteiro de 3 a 6; e

[0258] cada V é um grupo compreendendo um grupo vinila terminal; e

[0259] cada $-V'$ é derivado da reação de $-V$ com um tiol;

[0260] cada $-R^{6'}$ é $\text{CH}_2\text{-C}(\text{R}^4)_2\text{-S}(\text{O})_2\text{-C}(\text{R}^4)_2\text{-CH}_2\text{-}$, onde cada R^4 é independentemente selecionado de hidrogênio e de alquila C_{1-3} ; e

[0261] cada $\text{R}^9\text{-}$ é uma porção contendo um grupo amina terminal.

[0262] Em certas concretizações, R^9 é $\text{HS-R}^{11}\text{-N}(\text{R}^{12})\text{H}$, e em certas concretizações de Fórmula (8) e Fórmula (8A), R^9 é $\text{-S-R}^{11}\text{-NH}_2$.

[0263] Em certas concretizações, composições compreendem um ou mais adutos contendo enxofre com terminação amina e um ou mais agentes de cura de poliisocianato, tais como os aqui descritos.

Composições

[0264] As composições providas pela presente invenção podem incluir um ou mais catalisadores. Catalisadores apropriados para uso nas reações entre aceptores de Michael, tais como grupos alquenila ativados e grupos tiol incluem catalisadores base, tais como aminas. Exemplos de catalisadores de amina apropriados incluem, por exemplo, trietilenodiamina (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7 (DBU), pentametildietilenotriamina (PMDETA), benzildimetilamina (BDMA), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter, e

N'-(3-dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina.

[0265] Em composições compreendendo epóxis, a composição pode compreender um catalisador base, incluindo catalisadores de amina, tais como qualquer um dos aqui descritos.

[0266] Em certas concretizações, as composições providas pela presente invenção compreendem um ou mais de um promotor de adesão. Um ou mais promotores de adesão adicionais podem estar presentes numa quantidade de 0,1% em peso a 15% em peso de uma composição, menor que 5% em peso, menor que 2% em peso, e em certas concretizações, menor que 1% em peso, com base no peso total seco da composição. Exemplos de promotores de adesão, tal como resina fenólica Methylon® e organosilanos, tais como silanos com funcionalidade epóxi, mercapto ou amino, tais como Silquest® A-187 e Silquest® A-1100. Outros promotores de adesão úteis são conhecidos no estado da técnica.

[0267] As composições providas pela presente invenção podem compreender um ou mais tipos diferentes de carga. Cargas adequadas incluem as comumente conhecidas no estado da técnica, incluindo cargas inorgânicas, tais como negro de fumo e carbonato de cálcio (CaCO₃), sílica, pós de polímero e cargas leves. Cargas leves apropriadas incluem, por exemplo, as descritas na patente americana No. 6.525.168. Em certas concretizações, uma composição inclui de 5% em peso a 60% em peso da carga ou combinação de cargas, 10% em peso a 50% em peso, e em certas concretizações, de 20% em peso a 40% em peso, com base no peso seco total da composição. Composições providas pela presente invenção podem ainda incluir um ou mais corantes, agentes tixotrópicos, acelerados, retardantes de chama, promotores de adesão, solventes, agentes

mascarantes, ou uma combinação de qualquer um dos anteriormente citados. Conforme pode ser apreciado, cargas e aditivos empregados em uma composição podem ser selecionados de forma a serem compatíveis entre si, bem como com o componente polimérico, agente de cura e/ou o catalisador.

[0268] Em certas concretizações, composições providas pela presente invenção incluem partículas de carga de baixa densidade. Conforme aqui utilizado, o termo baixa densidade, quando utilizado com referência a tais partículas, significa que as partículas possuem uma gravidade específica de no máximo 0,7, em certas concretizações de no máximo 0,25, e em certas concretizações, de no máximo 0,1. Partículas de carga leves apropriadas frequentemente enquadram-se em duas categorias - microesferas e partículas amorfas. A gravidade específica de microesferas pode variar de 0,1 a 0,7 e incluem, por exemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliácrlatos e poliolefinas, e microesferas de sílica com tamanhos de partícula variando de 5 a 100 microns e uma gravidade específica de 0,25 (Eccospheres®). Outros exemplos incluem microesferas de alumina/sílica com tamanhos de partícula na faixa de 5 a 300 microns e uma gravidade específica de 0,7 (Fillite®), microesferas de silicato de alumínio com gravidade específica de cerca de 0,45 a cerca de 0,7 (Z-Light®), microesferas de copolímero de polivinilideno revestidas com carbonato de cálcio com uma gravidade específica de 0,13 (Dualite®6001AE) e microesferas de copolímero de acrilonitrila revestidas com carbonato de cálcio, tais como Dualite®E135, com um tamanho médio de partícula de cerca de 40 µm e uma densidade de 0,135 g/cc (Henkel). Cargas apropriadas para reduzir a gravidade

específica da composição incluem, por exemplo, microesferas ocas, tais como microesferas Expancel® (da AkzoNobel) ou microesferas de polímero de baixa densidade Dualite® (da Henkel). Em certas concretizações, as composições providas pela presente invenção incluem partículas de carga leves compreendendo uma superfície externa revestida com uma camada fina, tais como as descritas na publicação americana No. 2010/0041839 nos parágrafos [0016]-[0052], cuja parte citada é aqui incorporada por referência.

[0269] Em certas concretizações, uma carga de baixa densidade compreende menos que 2% em peso de uma composição, menos que 1,5% em peso, menos que 1,0% em peso, menos que 0,8% em peso, menos que 0,75% em peso, menos que 0,7% em peso e em certas concretizações, menos que 0,5% em peso de uma composição, onde a porcentagem em peso é baseada no peso total de sólidos secos da composição.

[0270] Em certas concretizações, as composições providas pela presente invenção compreendem pelo menos uma carga que é eficaz para reduzir a gravidade específica da composição. Em certas concretizações, a gravidade específica de uma composição é de 0,8 a 1, de 0,7 a 0,9, de 0,75 a 0,85, e em certas concretizações, é de 0,8. Em certas concretizações, a gravidade específica de uma composição é inferior a cerca de 0,9, inferior a cerca de 0,8, inferior a cerca de 0,75, inferior a cerca de 0,7, inferior a cerca de 0,65, inferior a cerca de 0,6, e em certas concretizações, inferior a cerca de 0,55.

[0271] Em certas concretizações, as composições providas pela presente invenção compreendem uma carga eletricamente condutora. A condutividade elétrica e a eficiência de

blindagem EMI/RFI podem ser conferidas à composição incorporando materiais condutores ao polímero. Os elementos condutores podem incluir, por exemplo, partículas metálicas ou metalizadas, tecidos, telas, fibras e suas combinações. O metal pode estar na forma, por exemplo, de filamentos, partículas, lâminas ou esferas. Exemplos de metais incluem cobre, níquel, prata, alumínio, estanho e aço. Outros materiais condutores que podem ser usados para prover eficiência de blindagem EMI/RFI a composições poliméricas incluem partículas ou fibras condutoras compreendendo carbono ou grafite. Polímeros condutores, tais como politiofenos, polipirróis, polianilina, poli(p-fenileno) vinileno, sulfeto de polifenileno, polifenileno, e poliacetileno também podem ser usados.

[0272] Exemplos de cargas não condutoras eletricamente incluem materiais, tais como, embora não restritos a carbonato de cálcio, mica, poliamida, sílica pirogênica, pó de crivo molecular, microesferas, dióxido de titânio, giz, negros alcalinos, celulose, sulfeto de zinco, espato pesado, óxidos alcalino terrosos, hidróxidos alcalino terrosos, e similares. Cargas também incluem materiais de banda larga tais como os compostos de sulfeto de zinco e de bário inorgânico. Em certas concretizações, uma composição base eletricamente condutora pode compreender uma quantidade de cargas não condutoras eletricamente variando de 2% em peso a 10% em peso, com base no peso total da composição base, e em certas concretizações, pode variar de 3% em peso a 7% em peso. Em certas concretizações, uma composição de agente de cura pode compreender uma quantidade de carga não condutora eletricamente variando de menor que 6% em peso e, em certas

concretizações, variando de 0,5% a 4% em peso, com base no peso total da composição de agente de cura.

[0273] Cargas utilizadas para prover condutividade elétrica e eficiência de blindagem EMI/RFI a composições poliméricas são bastante conhecidas no estado da técnica. Exemplos de cargas eletricamente condutoras incluem cargas eletricamente condutoras à base de metal nobre, tal como prata pura; metais nobres banhados com metal nobre, tais como ouro banhado a prata; metais não nobres banhados com metal nobre, tais como cobre, níquel ou alumínio banhado a prata, como, por exemplo, partículas de núcleo de alumínio banhadas a prata, ou partículas de cobre banhadas a platina; vidro, plástico ou cerâmica banhados com metal nobre, tais como microesferas de vidro banhadas em prata, microesferas de alumínio banhadas a metal nobre ou microesferas de plástico banhadas a metal nobre; mica banhada a metal nobre; e outras cargas condutoras em metal nobre. Materiais baseados em metal não nobre podem também ser usados e incluem, por exemplo, metais não nobres banhados com metal não nobre, tais como partículas de ferro banhadas a cobre, ou cobre banhado a níquel; metais não nobres, por exemplo, cobre, alumínio, níquel, cobalto; não metais banhados com metal não nobre, por exemplo, grafite banhado a níquel, e materiais não metálicos, tais como negro de fumo e grafite. Combinações de cargas eletricamente condutoras podem também ser usadas para atender à condutividade desejada, eficiência de blindagem EMI/RFI, dureza, e outras propriedades apropriadas para uma aplicação específica.

[0274] O formato e tamanho das cargas eletricamente condutoras utilizadas nas composições da presente invenção

podem ser qualquer formato e tamanho para conferir eficiência de blindagem EMI/RFI à composição curada. Por exemplo, as cargas podem ter qualquer formato geralmente utilizado na fabricação de cargas eletricamente condutoras, inclusive esférico, em lâminas, em plaqueta, partícula, pó, irregular, fibroso e similares. Em certas composições selantes da invenção, uma composição base pode compreender grafite revestido com níquel, na forma de partícula, pó ou lâmina. Em certas concretizações, a quantidade de grafite revestido com Ni em uma composição base pode variar de 40% em peso a 80% em peso, e em certas concretizações pode variar de 50% em peso a 70% em peso, com base no peso total da composição base. Em certas concretizações, uma carga eletricamente condutora pode compreender fibra de Ni. A fibra de Ni pode ter um diâmetro variando de 10 μm a 50 μm e um comprimento variando de 250 μm a 750 μm . Uma composição base pode compreender, por exemplo, uma quantidade de fibra de Ni variando de 2% em peso a 10% em peso e em certas concretizações, de 4% em peso a 8% em peso, com base no peso total da composição base.

[0275] Fibras de carbono, particularmente fibras de carbono grafitizadas, podem também ser usadas para prover condutividade elétrica a composições da presente invenção. Fibras de carbono formadas através de métodos de pirólise com fase vapor e grafitizados através de tratamento térmico e que são ocas ou sólidas com um diâmetro de fibra variando de 0,1 micron a vários microns, possuem alta condutividade elétrica. Conforme será descrito na patente americana No. 6.184.280, microfibras de carbono, nanotubos ou fibrilas de carbono com diâmetro externo menor que 0,1 μm a dezenas de nanômetros podem ser usadas como cargas eletricamente condutoras. Um

exemplo de fibra de carbono grafitizada apropriada para composições condutoras da presente invenção incluem PANEX 30MF (Zoltek Companies, Inc., St. Louis, MO), uma fibra circular com 0,921 μm de diâmetro com resistividade elétrica de 0,00055 $\Omega\text{-cm}$.

[0276] O tamanho médio de partícula de uma carga eletricamente condutora pode estar numa faixa útil para prover condutividade elétrica a uma composição à base de polímero. Por exemplo, em certas concretizações, o tamanho de partícula de uma ou mais cargas pode variar de 0,25 μm a 250 μm , em certas concretizações pode variar de 0,25 μm a 75 μm e em certas concretizações pode variar de 0,25 μm a 60 μm . Em certas concretizações, a composição da presente invenção pode compreender Negro de Ketjen EC-600 JD (Akzo Nobel, Inc., Chicago, IL), um negro de fumo eletricamente condutor caracterizado por uma absorção de iodo de 1000-11500 mg/g (método de teste J0/84-5) e um volume de poro de 480-510 $\text{cm}^3/100 \text{ gm}$ (absorção DBP, KTM 81-3504). Em certas concretizações, uma carga de negro de fumo eletricamente condutora é Black Pearls 2000 (Cabot Corporation, Boston, MA).

[0277] Em certas concretizações, polímeros eletricamente condutores podem ser usados para prover ou modificar a condutividade elétrica de composições da presente invenção. Polímeros contendo átomos de enxofre incorporados aos grupos aromáticos ou adjacentes a ligações duplas, tais como em sulfeto de polifenileno, e politiofeno, são conhecidos por ser eletricamente condutores. Outros polímeros eletricamente condutores incluem, por exemplo, polipirróis, polianilina, poli(p-fenileno) vinileno, e poliacetileno. Em certas

concretizações, os polímeros contendo enxofre formando uma composição base podem ser polissulfetos e/ou politioéteres. Como tais, os polímeros contendo enxofre podem compreender grupos enxofre aromáticos e átomos de enxofre adjacentes a ligações duplas conjugadas, tais como grupos vinilciclohexeno-dimercaptodioxaoctano, para aumentar a condutividade elétrica das composições da presente invenção.

[0278] Composições da presente invenção podem compreender mais de uma carga eletricamente condutora e a mais de uma carga eletricamente condutora pode ser confeccionada e/ou ter formatos iguais ou diferentes. Por exemplo, uma composição selante pode compreender fibras de Ni eletricamente condutoras e grafite revestido com Ni eletricamente condutor na forma de pó, partículas ou escamas. A quantidade e tipo de carga eletricamente condutora podem ser selecionados para produzir uma composição selante que, quando curada, exhibe uma resistência superficial (resistência de quatro pontos) inferior a $0,50\Omega/\text{cm}^2$, e em certas concretizações, uma resistência superficial inferior a $0,15\Omega/\text{cm}^2$. A quantidade e tipo de carga podem também ser selecionados para prover blindagem EMI/RFI eficiente em relação à faixa de frequência de 1 MHz a 18 GHz para uma abertura vedada utilizando uma composição selante da presente invenção.

[0279] A corrosão galvânica de superfícies metálicas diferentes e das composições condutoras da presente invenção podem ser minimizadas ou evitadas adicionando-se inibidores de corrosão à composição, e/ou escolhendo-se cargas condutoras apropriadas. Em certas concretizações, os inibidores de corrosão incluem cromato de estrôncio, cromato de cálcio, cromato de magnésio, e suas combinações. As

patentes americanas Nos. 5.284.888 e 5.270.364 descrevem o uso de triazóis aromáticos para inibir a corrosão de superfícies de alumínio e aço. Em certas concretizações, o inibidor de corrosão pode compreender menos que 10% em peso do peso total da composição eletricamente condutora. Em certas concretizações, o inibidor de corrosão pode compreender uma quantidade variando de 2% em peso a 8% em peso do peso total da composição eletricamente condutora. A corrosão entre superfícies metálicas diferentes pode também ser minimizada ou evitada através da escolha do tipo, quantidade e propriedades das cargas condutoras que compreendem a composição.

[0280] Em certas concretizações, um polímero contendo enxofre e/ou um aduto de polímero contendo enxofre compreende de cerca de 50% em peso a cerca de 90% em peso de uma composição, de cerca de 60% em peso a cerca de 90% em peso, de cerca de 70% em peso a cerca de 90% em peso, e em certas concretizações, de cerca de 80% em peso a cerca de 90% em peso da composição, onde a % em peso é baseada no peso total de sólidos secos da composição.

[0281] Uma composição pode também incluir qualquer número de aditivos conforme desejado. Exemplos de aditivos apropriados incluem plastificantes, pigmentos, surfactantes, promotores de adesão, agentes tixotrópicos, retardantes de chama, agentes mascarantes, e aceleradores (tais como aminas, inclusive (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO®) e combinações de qualquer um dos anteriormente citados. Quando utilizados, os aditivos podem estar presentes em uma composição numa quantidade variando, por exemplo, de cerca de 0% em peso a 60% em peso. Em certas concretizações, os

aditivos podem estar presentes em uma composição numa quantidade variando de cerca de 25% a 60% em peso.

Composições Contendo um Catalisador de Liberação Controlada [0282] Em outro aperfeiçoamento de tais composições, é desejável ampliar a vida útil pós-mistura e controlar a velocidade de cura. Essas e outras propriedades podem ser obtidas utilizando um catalisador de amina de liberação controlada. Conseqüentemente, as composições providas pela presente invenção compreendem (a) um composto que compreende pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos de acceptor de Michael; (b) um composto tendo pelo menos dois grupos de acceptor de Michael; e (c) um catalisador de amina de liberação controlada, onde pelo menos um de (a) e (b) compreende um polímero de politioéter.

[0283] Sistemas nos quais um catalisador de amina de liberação controlada é liberado através de mecanismos fotolíticos, hidrolíticos, térmicos ou ultrassônicos são descritos. Quando da liberação do catalisador de amina através de qualquer um dos mecanismos, a amina catalítica catalisa a reação por adição de Michael entre um composto terminado com grupos reativos com grupos de acceptor de Michael, tais como grupos tiol terminais e um composto contendo pelo menos dois grupos de acceptor de Michael. O composto contendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos de acceptor de Michael pode ser uma molécula pequena, tal como uma molécula com um peso molecular inferior a 400 Daltons, um polímero contendo enxofre, tal como um politioéter, ou uma combinação dos mesmos. O composto contendo pelo menos dois grupos de acceptor de Michael pode ser uma molécula pequena e/ou pode ser um aduto de acceptor de

Michael. Um aduto de acceptor de Michael apropriado compreende um composto contendo enxofre, tal como um politioéter terminado com grupos de acceptor de Michael. Em certas concretizações, pelo menos um do composto terminado com grupos reativos com grupos de acceptor de Michael e o composto tendo pelo menos dois grupos de acceptor de Michael compreende um politioéter.

[0284] Em certas concretizações, as composições com vida útil pós-mistura ampliada e taxa de cura controlada podem ser obtidas utilizando-se um catalisador de amina de liberação controlada. Nesses sistemas, um catalisador de amina, tal como uma base forte ou amina primária que produza uma taxa de reação rápida, é protegido e encapsulado e dispersado na composição. Mediante exposição, por exemplo, à radiação ultravioleta, umidade ou temperatura, a amina catalítica é liberada e catalisa a reação de adição de Michael. Em certas concretizações, os sistemas proporcionam vida útil pós-mistura superior a 2 horas a 12 horas e cura no prazo de 24 a 72 horas após o tempo de trabalho útil.

[0285] Em certas concretizações, as composições compreendem: (a) um composto compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos de acceptor de Michael; (b) um composto tendo pelo menos dois grupos de acceptor de Michael; e (c) um catalisador de amina de liberação controlada, onde pelo menos um de (a) e (b) compreende um polímero de politioéter.

[0286] Em certas concretizações, são providos métodos para utilizar uma composição que compreende (a) um composto compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos de acceptor de Michael; (b) um composto contendo pelo

menos dois grupos de acceptor de Michael; e (c) um catalisador de amina de liberação controlada, onde pelo menos um de (a) e (b) compreende um polímero de politioéter.

Catalisador de amina de liberação controlada

[0287] Catalisadores de amina de liberação controlada possuem pouca ou nenhuma atividade até que sejam liberados, seja quimicamente ou fisicamente. Em certas concretizações, um catalisador de amina de liberação controlada pode ser liberado mediante exposição à radiação ultravioleta, calor, ultrassonificação ou umidade.

[0288] No caso de catalisadores de amina de liberação controlada que são liberados através de radiação ultravioleta ou umidade, o catalisador de amina compreende um grupo de bloqueio que reage quando exposto à radiação ultravioleta ou umidade para liberar ou desbloquear um catalisador de amina reativa. Nos sistemas encapsulantes matriz, o catalisador de amina é capturado entre cadeias laterais de um polímero cristalino ou semicristalino. À temperatura elevada, o polímero derrete permitindo que o catalisador de amina se difunda na composição para catalisar a reação.

[0289] Em certas concretizações, um catalisador de amina de liberação controlada compreende um catalisador de amina de liberação controlada. Em certas concretizações, um catalisador de amina de liberação controlada pode ser um catalisador de amina primária de liberação controlada, um catalisador de amina secundária de liberação controlada, ou um catalisador de amina terciária de liberação controlada. Exemplos de catalisadores de amina primária de liberação controlada incluem, por exemplo, aminas primárias alifáticas C₃₋₁₀, tais como heptano amina, hexilamina e octamina.

Exemplos de catalisadores de amina secundária apropriados incluem, por exemplo, diaminas cicloalifáticas tais como Jefflink®754 e diaminas alifáticas tais como Clearlink® 1000. Exemplos de catalisadores de amina terciária apropriados incluem, por exemplo, N,N-dimetiletanolamina (DMEA), diaminobiciclooctano (DABCO), trietileno diamina (TEDA), bis(2-dimetilaminoetil)éter (BDMAEE), N-etilmorfolina, N',N'-dimetilpiperazina, N,N,N',N',N'-pentametil-dietileno-triamina (PMDETA), N,N'-dimetilciclohexilamina (DMCHA), N,N-dimetilbenzilamina (DMBA), N,N-dimetilcetilamina, N,N,N',N'',N''-pentametil-dipropileno-triamina (PMDPTA), trietilamina, e 1-(2-hidroxiopropil)imidazol. Outros catalisadores de amina apropriados incluem catalisadores de amidina, tais como tetrametiguanidina (TMG), diazabicyclononeno (DBN), diazabicyclo undeceno (DBU) e imidazóis; e guanidinas bicíclicas, tais como 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) e 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-metil (MTBD).

[0290] Em certas concretizações, um catalisador de amina é selecionado de DBU, DABCO, IPDA, uma amina primária C₆₋₁₀, e uma combinação de qualquer um dos anteriormente citados.

[0291] As composições podem compreender um ou mais tipos diferentes de catalisador de amina.

[0292] Quando liberados, os catalisadores de liberação controlada providos pela presente invenção catalisam a reação entre um composto contendo pelo menos dois grupos terminais que são reativos com grupos de acceptor de Michael e um composto compreendendo pelo menos dois grupos de acceptor de Michael.

[0293] Em composições de liberação controlada providas pela

presente invenção, a vida útil pós-mistura de uma composição pode ser maior que 2 semanas, se o catalisador não for liberado. Quando o catalisador é liberado, seja através de mecanismos químicos, fotoquímicos ou físicos, o tempo de cura pode ser menor que 72 horas, menor que 60 horas, menor que 48 horas, menor que 36 horas e, em certas concretizações, menor que 24 horas. O tempo de cura sem aquecimento e na presença de umidade ambiente, pode ser de vários dias, tais como, por exemplo, de 7 dias.

Catalisador fotolável de amina de liberação controlada

[0294] Certas composições providas pela presente invenção compreendem um catalisador fotolável. Nesses sistemas, a radiação UV desbloqueia um catalisador de amina bloqueado, que catalisa a reação de adição de Michael entre um composto compreendendo pelo menos dois grupos terminais que são reativos com os grupos de aceptor de Michael e um composto compreendendo pelo menos dois grupos de aceptor de Michael. Em certas concretizações, a radiação UV inicia a reação, que ocorre ao longo do tempo, tal como, por exemplo, em várias horas. A cura lenta pode ser útil para melhorar a adesão superficial e aumentar a vida útil pós-mistura provendo um tempo de trabalho mais longo.

[0295] Aminas fotoláveis compreendem uma porção fotolável ligada a uma amina.

[0296] Em certas concretizações, um catalisador fotolável compreende CGI90 (BASF), que após ativação UV, gera a amina terciária, 1,5-diazabicyclo(4.3.0)non-5-eno (DBN). Outras aminas fotoláveis apropriadas são descritas na publicação internacional No. WO 2003/033500 e nos documentos aqui citados.

[0297] Nas composições compreendendo um catalisador de amina fotolábil, o catalisador de amina fotolábil pode compreender de 0,1% em peso a 5% em peso da composição, de 0,3% em peso a 2% em peso da composição e, em certas concretizações, de 0,5% em peso da composição a 1% em peso da composição.

Catalisador de Amina Liberado por Umidade

[0298] Em certas concretizações, um catalisador de amina de liberação controlada compreende um catalisador de amina bloqueado liberado por umidade. Nesses sistemas, o catalisador de amina bloqueada pode ser desbloqueado na presença de umidade para liberar um catalisador de amina capaz de catalisar uma reação de adição de Michael. Exemplos de catalisadores de amina bloqueados liberados por umidade incluem cetiminas, enaminas, oxazolidinas, aldiminas, e imidazolidinas. Na presença de umidade, o grupo bloqueador, por exemplo, o grupo ou grupos bloqueadores de cetamina, enamina, oxazolidina, aldimina ou imidazolidina reage com água para prover um catalisador de amina catalítica e uma cetona ou álcool.

[0299] Em certas concretizações, uma composição compreendendo um catalisador de amina liberado por umidade compreende de 0,1% em peso a 2% em peso de água, de 0,2% em peso a 1,5% em peso de água, e em certas concretizações, de 0,5% em peso a 1% em peso de água. A composição é armazenada à baixa temperatura, tal como a uma temperatura inferior a 0°C, inferior a -20°C, ou em certas concretizações, inferior a -40°C. Quando a composição é aquecida antes e/ou durante a aplicação, a água desbloqueia a amina bloqueada, catalisando a reação de adição de Michael.

[0300] Em certas concretizações, um catalisador de amina bloqueada liberado por umidade libera uma amina primária, uma amina secundária, e em certas concretizações, uma amina terciária. Em certas concretizações, um catalisador de amina bloqueada liberado por umidade é Vestamin®A139, que é uma diamina cicloalifática bloqueada. Em certas concretizações, a amina desbloqueada é isoforona diamina (IPDA).

[0301] Em composições compreendendo um catalisador de amina liberado por umidade, o catalisador de amina liberado por umidade pode compreender de 0,1% em peso a 4% em peso da composição, de 0,5% em peso a 3% em peso da composição e, em certas concretizações, de 1% em peso da composição a 2% em peso da composição.

[0302] Em certas concretizações, a relação (% peso/% peso) de porcentagem em peso de água para catalisador de amina liberado por umidade (% em peso) nas composições providas pela presente invenção pode ser de 1 para 4, de 1 para 2, e em certas concretizações, de 1 para 1.

[0303] Composições compreendendo um catalisador de amina bloqueada liberado por umidade, além de serem armazenadas à baixa temperatura, podem ser armazenadas de forma a evitar exposição à umidade ambiente.

Encapsulação de Matriz

[0304] A encapsulação de matriz é um processo pelo qual gotículas ou partículas de material líquido ou sólido são capturadas entre cadeias laterais de um polímero cristalino. Com o aumento da temperatura, o polímero cristalino se torna amorfo e libera as gotículas ou partículas no meio. Os encapsulantes de matriz providos pela presente invenção compreendem um material de matriz cristalino que incorpora

gotículas ou partículas compreendendo um catalisador de amina. Assim, a velocidade de reação é até certo ponto controlada pela difusão termicamente dependente do catalisador de amina a partir do polímero cristalino. Os polímeros cristalinos podem ter um ponto de fusão acentuado bem definido ou podem exibir uma faixa de ponto de fusão. O uso de polímeros cerosos para encapsulação de catalisadores de amina utilizados em composições de adição de Michael é descrito na publicação de pedido de patente americana No. 2007/0173602.

[0305] Exemplos de encapsulantes de matriz apropriados incluem polímeros Intelimer® (Air Products), tais como Intelimer®13-1 e Intelimer® 13-1 e Intelimer® 13-6. As propriedades de polímeros Intelimer® são descritas em Lowry et al., "Cure evaluation of Intelimer® latent curing agents for thermoset resin applications" (Avaliação de cura de agentes de cura latentes Intelimer® para aplicações de resina termofixa) apresentado no Thermoset Resin Formulators Association Meeting, Chicago, IL, 15-16 setembro de 2008.

[0306] Um encapsulante de matriz pode ser selecionado para liberar o catalisador de amina após breve exposição à alta temperatura, tal como um período inferior a 10 minutos, inferior a 5 minutos, ou inferior a 2 minutos. Durante essa breve excursão de temperatura, o catalisador de amina é liberado da matriz e se difunde para os componentes poliméricos reativos. A composição pode ser aquecida durante o processo de cura ou pode ser deixada à temperatura ambiente. Quando deixada à temperatura ambiente, a composição de catalisador de amina liberada pode curar em menos de 2 horas, em menos de 4 horas, e, em certas concretizações, em

menos de 6 horas.

[0307] Os catalisadores de amina podem ser incorporados em um encapsulante de matriz misturando-se a uma temperatura acima da temperatura de fusão do encapsulante de matriz, resfriando rapidamente a mistura e triturando o sólido até convertê-lo em pó. Em certas concretizações, o tamanho médio de partícula é inferior a 200 μm , inferior a 150 μm , inferior a 100 μm , inferior a 50 μm e em certas concretizações, inferior a 25 μm .

[0308] Em certas concretizações, uma composição pode compreender de 0,1% em peso a 25% em peso, de 1% em peso a 15% em peso, e em certas concretizações, de 5% em peso a 10% em peso de um encapsulante de matriz compreendendo um catalisador de amina. Isso correlaciona-se a cerca de 0,01% em peso a 2% em peso, de 0,05% em peso a 1,5% em peso, e em certas concretizações, de 0,5% em peso a 1% em peso de um catalisador de amina.

[0309] Em certas concretizações, um encapsulante de matriz apropriado para uso em composições providas pela presente invenção compreende uma relação (% peso/% peso) de % peso de catalisador de amina para % peso de polímero de matriz de 1 para 15, de 2 para 10, e em certas concretizações, de 5 para 8.

[0310] Composições compreendendo um composto contendo enxofre, um aceptor de Michael polifuncional, e um aduto contendo enxofre compreendem um catalisador de liberação controlada, incluindo qualquer um daqueles aqui citados.

Usos

[0311] As composições providas pela presente invenção podem ser usadas, por exemplo, em selantes, revestimentos,

encapsulantes, e composições de preenchimento. Um selante inclui uma composição capaz de produzir um filme que tenha a capacidade de resistir a condições operacionais, tais como umidade e temperatura, e de pelo menos parcialmente bloquear a transmissão de materiais, tais como água, combustível e outros líquidos e gases. Uma composição de revestimento inclui uma cobertura que é aplicada à superfície de um substrato para, por exemplo, melhorar as propriedades do substrato, tais como aparência, adesão, molhabilidade, resistência à corrosão, resistência ao desgaste, resistência a combustível, e/ou resistência à abrasão. Uma composição de preenchimento inclui um material útil em uma montagem eletrônica para conferir resistência ao choque e vibração e para excluir umidade e agentes corrosivos. Em certas concretizações, composições selantes providas pela presente invenção são úteis, por exemplo, como selantes aeroespaciais e como revestimentos internos para tanques de combustível.

[0312] Em certas concretizações, composições, tais como selantes, podem ser providas como composições em embalagens múltiplas, tais como composições em duas embalagens, em que uma das embalagens compreende um ou mais politioéteres com terminação tiol providos pela presente invenção e uma segunda embalagem compreende um ou mais epóxios polifuncionais contendo enxofre providos pela presente invenção. Aditivos e/ou outros materiais podem ser adicionados a qualquer uma das embalagens, conforme desejado ou necessário. As duas embalagens podem ser combinadas e misturadas antes do uso. Em certas concretizações, a vida útil pós-mistura do um ou mais politioéteres mistos com terminação tiol e dos epóxios é de pelo menos 30 minutos, de pelo menos 1 hora, de pelo menos 2

horas e, em certas concretizações, de mais de 2 horas; vida útil pós-mistura se refere ao período de tempo em que a composição mista permanece apropriada para uso como selante após mistura.

[0313] Nas composições bicomponente, um ou mais catalisadores de amina de liberação controlada pode ser incluído em qualquer um dos componentes ou nos dois componentes. Em certas concretizações, o catalisador de liberação controlada pode ser um terceiro componente que é misturado com um politioéter e com componentes de acceptor de Michael antes do uso. Em certas concretizações, as composições são providas como composição monocomponente. Tais composições monocomponente são mantidas e armazenadas sob condições tais em que o catalisador de liberação controlada não seja substancialmente liberado. Por exemplo, uma composição compreendendo um catalisador fotolábil pode ser protegida contra radiação UV, um catalisador de liberação por umidade pode ser vedado contra umidade e congelado, e uma composição compreendendo um encapsulante de matriz pode ser armazenada a temperaturas abaixo da temperatura de fusão do polímero encapsulante de matriz.

[0314] Composições, incluindo selantes, providas pela presente invenção podem ser aplicadas a qualquer um de uma variedade de substratos. Exemplos de substratos aos quais uma composição pode ser aplicada incluem metais, tais como titânio, aço inoxidável, e alumínio, podendo qualquer um deles ser anodizado, preparado com primer, revestido com orgânicos ou revestidos com cromato; epóxi; uretano; grafite; compósito de fibra de vidro; Kevlar®; acrílicos; e policarbonatos. Em certas concretizações, as composições

providas pela presente invenção podem ser aplicadas a um revestimento sobre um substrato, tal como um revestimento de poliuretano.

[0315] As composições providas pela presente invenção podem ser aplicadas diretamente sobre a superfície de um substrato ou sobre uma camada inferior através de qualquer processo de revestimento apropriado conhecido no estado da técnica.

[0316] Além disso, métodos são providos para vedar uma abertura utilizando uma composição provida pela presente invenção. Esses métodos compreendem, por exemplo, aplicar uma composição provida pela presente invenção a uma superfície para vedar uma abertura e curar a composição. Em certas concretizações, um método para vedar uma abertura compreende: (a) aplicar uma composição selante provida pela presente invenção a uma ou mais superfícies que definem uma abertura, (b) montar as superfícies definindo a abertura, e (c) curar o selante para prover uma abertura vedada.

[0317] Em certas concretizações, uma composição pode ser curada sob condições ambientais, em que condições ambientais se refere a uma temperatura de 20°C a 25°C e umidade atmosférica. Em certas concretizações, uma composição pode ser curada sob condições que abrangem uma temperatura de 0°C a 100°C e umidade de 0% de umidade relativa a 100% de umidade relativa. Em certas concretizações, uma composição pode ser curada a uma temperatura mais elevada, tal como de pelo menos 30°C, pelo menos 40°C e, em certas concretizações, de pelo menos 50°C. Em certas concretizações, uma composição pode ser curada à temperatura ambiente, por exemplo, a 25°C. Em certas concretizações, uma composição pode ser curada mediante exposição à radiação actínica, tal como radiação

ultravioleta. Conforme será também apreciado, os métodos podem ser usados para vedar aberturas em veículos aeroespaciais, inclusive aeronaves e veículos aeroespaciais.

[0318] Em certas concretizações, a composição atinge uma cura livre de pega em menos de aproximadamente 2 horas, menos de aproximadamente 4 horas, menos de aproximadamente 6 horas, menos de aproximadamente 8 horas, e, em certas concretizações, menos de aproximadamente 10 horas, a uma temperatura inferior a cerca de 200°F.

[0319] O tempo para formar uma vedação viável utilizando composições curáveis da presente invenção pode depender de vários fatores, conforme será apreciado pelos habilitados na técnica, e conforme definido pelos requisitos de normas e especificações aplicáveis. Em geral, as composições curáveis da presente invenção desenvolvem resistência/força de adesão no prazo de 24 horas a 30 horas, e 90% de resistência de adesão total se desenvolve no período de 2 dias a 3 dias, após mistura e aplicação a uma superfície. Em geral, a resistência total de adesão, bem como outras propriedades das composições curadas da presente invenção desenvolve-se totalmente no prazo de 7 dias após mistura e aplicação de uma composição curável a uma superfície.

[0320] As composições curadas aqui descritas, tais como selantes curados, exibem propriedades aceitáveis para uso em aplicações aeroespaciais. Em geral, é desejável que os selantes usados em aplicações de aviação e aeroespaciais exibam as seguintes propriedades: resistência ao descascamento maior que 20 libras por polegada linear (pli) em substratos de acordo com a Especificação para Materiais Aeroespaciais (AMS), determinada sob condições secas, após

imersão em JRF por 7 dias, e após imersão em uma solução de NaCl a 3%, de acordo com especificações de teste AMS 3265B; resistência à tração entre 300 libras por polegada quadrada (psi) e 400 psi; resistência ao rasgo maior que 50 libras por polegada linear (pli); alongamento entre 250% e 300%; e dureza maior que 40 Durômetro A. Essas e outras propriedades de selante curado apropriadas para aplicações de aviação e aeroespaciais são descritas em AMS 3265B, cuja totalidade é aqui incorporada por referência. É também desejável que, quando curadas, as composições da presente invenção utilizadas em aplicações de aviação e aeroespaciais exibam um intumescimento percentual volumétrico de no máximo 25% após imersão por uma semana a 60°C (140°F) e pressão ambiente em JRF tipo 1. Outras propriedades, faixas, e/ou limiares podem ser apropriados para outras aplicações selantes.

[0321] Em certas concretizações, portanto, as composições providas pela presente invenção são resistentes a combustível. Conforme aqui utilizado, o termo "resistente a combustível" significa que uma composição, quando aplicada a um substrato e curada, pode prover um produto curado, tal como um selante, que exibe um intumescimento volumétrico percentual de no máximo 40%, em alguns casos de no máximo 25%, em alguns casos de no máximo 20%, em outros casos de no máximo 10%, após imersão por uma semana a 140°F (60°C) e pressão ambiente em Fluido de Referência de Jato (JRF) Tipo 1, de acordo com métodos similares aos descritos em ASTM D792 (American Society for Testing and Materials) ou AMS 3269 (Aerospace Material Specification). O Fluido de Referência de Jato JRF Tipo 1, conforme empregado para determinação de resistência a combustível, tem a seguinte composição:

tolueno: $28 \pm 1\%$ em volume; ciclohexano (técnico): $34 \pm 1\%$ em volume; isooctano: $38 \pm 1\%$ em volume; e dibutil dissulfeto terciário: $1 \pm 0,005\%$ em volume (vide AMS 2629, emitido em 01 de julho de 1989, § 3.1.1, etc. da SAE (Society of Automotive Engineers)).

[0322] Em certas concretizações, as composições aqui providas proporcionam um produto curado, tal como um selante, exibindo um alongamento sob tração de pelo menos 100% e uma resistência à tração de pelo menos 400 psi, quando medido de acordo com o procedimento descrito em AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimento de teste AS5127/1, § 7.7.

[0323] Em certas concretizações, as composições proporcionam um produto curado, tal como um selante, que exhibe uma resistência ao cisalhamento em sobreposição maior que 200 psi, tal como de pelo menos 220 psi, de pelo menos 250 psi, e, em alguns casos, de pelo menos 400 psi, quando medida de acordo com o procedimento descrito em SAE AS5127/1, parágrafo 7.8.

[0324] Em certas concretizações, um selante curado compreendendo uma composição provida pela presente invenção atende ou excede os requisitos para selantes aeroespaciais, conforme definido em AMS 3277.

[0325] Aberturas, incluindo as aberturas de veículos aeroespaciais, vedadas com as composições providas pela presente invenção, são também descritas.

[0326] Em certas concretizações, uma composição selante eletricamente condutora provida pela presente invenção exhibe as seguintes propriedades, medidas à temperatura ambiente após exposição a 500°F por 24 horas; uma resistividade de superfície inferior a 1 ohms/quadrado, uma resistência à

tração maior que 200 psi, um alongamento maior que 100%, uma falha coesiva de 100% medida de acordo com MIL-C-27725.

[0327] Em certas concretizações, um selante curado provido pela presente invenção exibe as seguintes propriedades, quando curado por 2 dias à temperatura ambiente, 1 dia a 140°F, e 1 dia a 200°F; uma dureza a seco de 49, uma resistência à tração de 428 psi, e um alongamento de 266%; e após sete dias em JRF, uma dureza de 36, uma resistência à tração de 312 psi, e um alongamento de 247%.

[0328] Em certas concretizações, as composições providas pela presente invenção exibem uma dureza Shore A (cura de 7 dias) maior que 10, maior que 20, maior que 30, e em certas concretizações, maior que 40; uma resistência à tração maior que 10 psi, maior que 100 psi, maior que 200 psi, e em certas concretizações, maior que 500 psi; um alongamento maior que 100%, maior que 200%, maior que 500% e em certas concretizações, maior que 1.000%, e um intumescimento após exposição a JRF (7 dias) inferior a 20%.

EXEMPLOS

[0329] As concretizações providas pela presente invenção são também ilustradas por referência os seguintes exemplos, que descrevem a síntese, propriedades e usos de certos polímeros contendo enxofre, adutos de acceptor de Michael, e composições compreendendo polímeros contendo enxofre, adutos de acceptor de Michael, e aceptores de Michael. Será evidente aos versados na técnica que muitas modificações, tanto em materiais como em métodos, poderão ser praticadas sem fugir do escopo da invenção.

Exemplo 1

Politioéter curado com Divinil Sulfona Monomérica

[0330] Para preparar a Mistura de Resina A, politioéteres com terminação tiol do tipo descrito na patente americana No. 6.172.179, funcionalidade média de tiol: 2,05-2,95, da PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA, plastificante HB-40 (Solutia, Inc.), DABCO®33LV (Huntsman), Winnofil®SPM (Solvay), Sipernat®D13 (Evonik), e óleo de tungue (Alnor Oil Company, Inc.) foram adicionados a um recipiente Max 300 (FlackTek) na ordem e quantidades citadas na Tabela 1. Os materiais foram misturados com um misturador DAC 600.1 FVZ (FlackTek) por 45 segundos. Vinil sulfona (Aldrich) (4,99g) foi então adicionado à Mistura de Resina A e misturada por 1 minuto. A mistura foi imediatamente despejada sobre folhas de polietileno e prensadas para formarem folhas de 1/8". As amostras foram curadas por duas semanas à temperatura ambiente. O material laminar foi então testado quanto à dureza, resistência à tração, alongamento e resistência a fluido. Os resultados constam da Tabela 2.

Tabela 1 - Componentes de Mistura de Resina A

Mistura de Resina A	
Material	Quantidade
Politioéteres*	140,05
HB-40	1,18
DABCO®33LV	1,58
Winnofil®SPM	43,08
Sipernat®D13	9,11

**Politioéteres com terminação tiol do tipo descrito na patente americana No. 6.172.179, funcionalidade média de tiol: 2,05-2,95, da PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.

Tabela 2 - Propriedades de Teste, métodos e resultados

Descrição	Teste	Resultado
Durômetro (Shore A)	ASTM D2240	53
Alongamento	ASTM D412	390%
Resistência à tração	ASTM D412	3006 Kpas
Intumescimento, água destilada	SAE AS5271/1 7.4	8,3%

Exemplo 2

Polímero de polissulfeto curado com divinil sulfona monomérica

[0331] A mistura foi conduzida em um recipiente de plástico de 60g com tampa. Divinil sulfona (1,22g), trietilenodiamina (0,17g) e Thiokol LP-32 (33,01g, um polímero de polissulfeto líquido da Toray Fine Chemicals) foram adicionados ao recipiente de 60g. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. O material misturado foi curado dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado foi Shore A 14, medida de acordo com ASTM D 2240.

Exemplo 3

Politioéter curado com divinil sulfona monomérica

[0332] Divinil sulfona (3,05g), trietilenodiamina (0,39g), e Permapol® P3.1E (74,7g, um polímero de politioéter com terminação tiol da PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA) foram adicionados a um recipiente plástico. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm.

[0333] Uma parte do material misturado foi curada dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado foi de Shore A 42, medida de acordo com ASTM D 2240.

[0334] Uma segunda parte do material misturado foi

despejada sobre um substrato de vidro plano de 12"x18"x1/4" e prensada para formar uma folha uniforme com 1/8" de espessura. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 696 psi e um alongamento de 933%. A resistência à tração e alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412.

Exemplo 4

Politioéter curado com divinil sulfona

[0335] Divinil sulfona (3,05g), trietilenodiamina (0,62 g), Permapol® P3.1E (74,70g, um polímero de politioéter com terminação tiol da PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA), e carbonato de cálcio (48,50g) foram adicionados a um recipiente plástico de 100 gramas. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm.

[0336] Uma parte do material misturado foi curada dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado foi de Shore A 25, medida de acordo com ASTM D 2240.

[0337] Uma segunda parte do material misturado foi despejada sobre um substrato de vidro plano de 12"x18"x1/4" e prensada para formar uma folha uniforme com 1/8" de espessura. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 546 psi e um alongamento de 1,077%. A resistência à tração e alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412.

Exemplo 5

Síntese de aduto de politioéter com terminação divinil sulfona

[0338] Em um frasco de fundo redondo de 3 bocas de 300 ml

equipado com um misturador mecânico, o polímero de politioéter com terminação tiol Permapol®P3.1E (149,40g, da PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA), divinil sulfona (12,18g) e trietilenodiamina (0,81g) foram adicionados à temperatura ambiente. A mistura foi agitada por 10 minutos, resultando em um aduto de politioéter com terminação sulfona que tinha uma viscosidade de 309,0 poises. A viscosidade foi medida através de viscosímetro CAP2000 com fuso #6, 50 rpm.

Exemplo 6

Aduto de Aceptor de Michael de Politioéter curado com um polímero de polissulfeto com terminação tiol

[0339] A mistura foi conduzida em um recipiente plástico de 60 gramas com tampa. O aduto do Exemplo 5 (9,27 g) e Thiokol LP-980 (5,90g, um polímero de polissulfeto líquido, da Toray Fine Chemicals) foram adicionados ao recipiente de 60 gramas. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. O material misturado foi curado dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado foi de Shore A 11 e a porcentagem de intumescimento volumétrico em fluido de referência de jato tipo I (JRF Tipo I) de material curado foi de 19,20%. A dureza e a porcentagem de intumescimento volumétrico em fluido de referência de jato tipo I (JRF Tipo I) foram medidos de acordo com ASTM D 2240 e SAE AS5127/1 Seção 7.4, respectivamente.

Exemplo 7

Aduto de aceptor de Michael de Politioéter curado com um polímero de polissulfeto com terminação tiol

[0340] A mistura foi conduzida em um recipiente plástico de 60 gramas com tampa. O aduto do Exemplo 5 (9,27 g) e Thiokol

LP-32 (9,17g, um polímero de polissulfeto líquido, da Toray Fine Chemicals) foram adicionados ao recipiente de 60 gramas. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. O material misturado foi curado dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado foi de Shore A 24 e a porcentagem de intumescimento volumétrico em fluido de referência de jato tipo I (JRF Tipo I) de material curado foi de 18,81%. A dureza e a porcentagem de intumescimento volumétrico em fluido de referência de jato tipo I (JRF Tipo I) foram medidos de acordo com ASTM D 2240 e SAE AS5127/1 Seção 7.4, respectivamente.

Exemplo 8

Aduto de acceptor de Michael de Politioéter curado com um polímero de polissulfeto com terminação tiol

[0341] A mistura foi conduzida em um recipiente plástico de 60 gramas com tampa. O aduto do Exemplo 5 (9,27 g) e Thiokol LP-12 (9,17g, um polímero de polissulfeto líquido, da Toray Fine Chemicals) foram adicionados ao recipiente de 60 gramas. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. O material misturado foi curado dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado foi de Shore A 25 e a porcentagem de intumescimento volumétrico em fluido de referência de jato tipo I (JRF Tipo I) de material curado foi de 19,41%. A dureza e a porcentagem de intumescimento volumétrico em fluido de referência de jato tipo I (JRF Tipo I) foram medidos de acordo com ASTM D 2240 e SAE AS5127/1 Seção 7.4, respectivamente.

Exemplo 9

Aduto de acceptor de Michael de Politioéter curado com um polímero de polissulfeto com terminação tiol

[0342] A mistura foi conduzida em recipiente plástico com tampa. O aduto do Exemplo 5 (74,13 g) e Thioplast®G4 (19,12g, um polímero de polissulfeto líquido, da Akzo Nobel) foram adicionados ao recipiente. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi curada dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado foi de Shore A 25 e a porcentagem de intumescimento volumétrico em fluido de referência de jato tipo I (JRF Tipo I) de material curado foi de 18,70%. A dureza e a porcentagem de intumescimento volumétrico em fluido de referência de jato tipo I (JRF Tipo I) foram medidos de acordo com ASTM D 2240 e SAE AS5127/1 Seção 7.4, respectivamente.

[0343] Uma segunda parte do material misturado foi despejada sobre um substrato de vidro plano de 12"x18"x1/4" e prensada para formar uma folha uniforme com 1/8" de espessura. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 92 psi e um alongamento de 181%. A resistência à tração e alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412.

Exemplo 10

Aduto de acceptor de Michael de Politioéter curado com um polímero de polissulfeto com terminação tiol

[0344] A mistura foi conduzida em recipiente plástico com tampa. O aduto do Exemplo 5 (74,13 g) e Thioplast®G21 (48,80g, um polímero de polissulfeto líquido, da Akzo Nobel) foram adicionados ao recipiente. O recipiente foi colocado em

um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi curada dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado foi de Shore A 32 e a porcentagem de intumescimento volumétrico em fluido de referência de jato tipo I (JRF Tipo I) de material curado foi de 18,48%. A dureza e a porcentagem de intumescimento volumétrico em fluido de referência de jato tipo I (JRF Tipo I) foram medidos de acordo com ASTM D 2240 e SAE AS5127/1 Seção 7.4, respectivamente.

[0345] Uma segunda parte do material misturado foi despejada sobre um substrato de vidro plano de 12"x18"x1/4" e prensada para formar uma folha uniforme com 1/8" de espessura. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 88 psi e um alongamento de 107%. A resistência à tração e alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412.

Exemplo 11

Aduto de acceptor de Michael de Politioéter curado com um polímero de polissulfeto com terminação tiol

[0346] A mistura foi conduzida em recipiente plástico com tampa. O aduto do Exemplo 5 (55,60 g) e Thiokol LP-2 (57,48g, um polímero de polissulfeto líquido, da Toray Fine Chemicals) foram adicionados ao recipiente. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi curada dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado foi de Shore A 33 e a porcentagem de intumescimento volumétrico em fluido de referência de jato tipo I (JRF Tipo I) de material curado foi

de 18,06%. A dureza e a porcentagem de intumescimento volumétrico em fluido de referência de jato tipo I (JRF Tipo I) foram medidos de acordo com ASTM D 2240 e SAE AS5127/1 Seção 7.4, respectivamente.

[0347] Uma segunda parte do material misturado foi despejada sobre um substrato de vidro plano de 12"x18"x1/4" e prensada para formar uma folha uniforme com 1/8" de espessura. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 108 psi e um alongamento de 113%. A resistência à tração e alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412.

Exemplo 12

Aduto de acceptor de Michael de Politioéter curado com um polímero de politioéter com terminação tiol

[0348] A mistura foi conduzida em recipiente plástico com tampa. O aduto do Exemplo 5 (32,56 g) e Permapol® (29,96g, um polímero de politioéter com terminação tiol da PRC-Desoto International Inc., Sylmar, CA) e trietilenodiamina (0,31g) foram adicionados ao recipiente. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi curada dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado foi de Shore A 31. A dureza foi medida de acordo com ASTM D 2240.

[0349] Uma segunda parte do material misturado foi despejada sobre um substrato de vidro plano de 12"x18"x1/4" e prensada para formar uma folha uniforme com 1/8" de espessura. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 446 psi e um alongamento de 504%. A resistência à tração e

alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412.

Exemplo 13

Aduto de acceptor de Michael de Politioéter curado com um polímero de politioéter com terminação tiol

[0350] Um selante foi produzido de acordo com a composição mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 - Formulação do Exemplo 13.

Composição	Peso carga, g
Aduto do Exemplo 5	34,17
Permapol®P3.1E	29,96
Negro de fumo	20,00
Trietilenodiamina	0,32

[0351] A mistura foi conduzida em recipiente plástico de 100g com tampa. O aduto do Exemplo 5 (34,17 g), Permapol®P 3.1E (29,96g, um polímero de politioéter com terminação tiol da PRC-Desoto International Inc., Sylmar, CA), negro de fumo (20,00g), e trietilenodiamina (0,32g) foram adicionados ao recipiente de 100g. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi curada dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias de cura, a dureza do material curado foi de Shore A 43. A dureza foi medida de acordo com ASTM D 2240.

[0352] Uma segunda parte do material misturado foi despejada sobre um substrato de vidro plano de 12"x18"x1/4" e prensada para formar uma folha uniforme com 1/8" de espessura. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 1810 psi e um alongamento de 950%. A resistência à tração e alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412.

Exemplo 14

Aduto de acceptor de Michael de Politioéter curado com um

polímero de politioéter com terminação tiol, baixa densidade [0353] Um selante foi produzido de acordo com a composição mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 - Formulação do Exemplo 14

Composição	Peso carga, g
Aduto do Exemplo 5	34,17
Permapol®P3.1E	29,96
Negro de fumo	20,00
Trietilenodiamina	0,32
Dualite®E135-040D	7,20

[0354] A mistura foi conduzida em recipiente plástico de 100g com tampa. O aduto do Exemplo 5 (34,17 g), Permapol®P 3.1E (29,96g, um polímero de politioéter com terminação tiol da PRC-Desoto International Inc., Sylmar, CA), negro de fumo (7,20g), trietilenodiamina (0,32g) e Dualite®E135-040D (7,20g, da Henkel) foram adicionados ao recipiente de 100g. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi curada dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado foi de Shore A 35. A dureza foi medida de acordo com ASTM D 2240.

[0355] Uma segunda parte do material misturado foi despejada sobre um substrato de vidro plano de 12"x18"x1/4" e prensada para formar uma folha uniforme com 1/8" de espessura. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 252 psi e um alongamento de 772%. A resistência à tração e alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412. A gravidade específica estimada foi de 0,706.

Exemplo 15

Aduto de acceptor de Michael de Politioéter curado com um

politioéter com terminação tiol e mistura epóxi

[0356] A mistura foi conduzida em recipiente plástico de 60 g com tampa. O aduto do Exemplo 5 (16,28 g) e Permapol®P3.1E (29,96g, um polímero de politioéter com terminação tiol da PRC-Desoto International Inc., Sylmar, CA), trietilenodiamina (0,23g) e Novalac®DEN™ 431 (1,75g, uma resina epóxi da Dow Chemical, Midland, MI) foram adicionados ao recipiente de 60g. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi curada dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias de cura, a dureza do material curado foi de Shore A 35, medida de acordo com ASTM D 2240.

[0357] Uma segunda parte do material misturado foi despejada sobre um substrato de vidro plano de 12"x18"x1/4" e prensada para formar uma folha uniforme com 1/8" de espessura. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 446 psi e um alongamento de 504%. A resistência à tração e alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412.

[0358] Exemplo 16

Aduto de aceptor de Michael de Politioéter curado com um politioéter com terminação tiol e mistura de isocianato

[0359] A mistura foi conduzida em recipiente plástico de 60 g com tampa. O aduto do Exemplo 5 (33,04 g) e Permapol®P3.1E (38,05g, um polímero de politioéter com terminação tiol da PRC-Desoto International Inc., Sylmar, CA) e um pré-polímero com terminação isocianato (5,0g, Exemplo 5 do pedido de patente No. 13/050.988). O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e misturado por 60 segundos a 2.300

rpm. Uma parte do material misturado foi deixada curar dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias de cura, a dureza do material curado foi de Shore A 35, medida de acordo com ASTM D 2240.

[0360] Uma segunda parte do material misturado foi despejada sobre um substrato de vidro plano de 12"x18"x1/4" e prensada para formar uma folha uniforme com 1/8" de espessura. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 309 psi e um alongamento de 576%. A resistência à tração e alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412.

Exemplo 17

Resultados

As propriedades das composições curadas apresentadas nos Exemplos 1-16 estão resumidas na Tabela 3. Em geral, para aplicações de selantes aeroespaciais, é desejável que uma composição curada exiba uma dureza maior que cerca de 10 Shore A, uma resistência à tração maior que cerca de 10 psi, um alongamento maior que cerca de 100% e um intumescimento com JRF inferior a cerca de 20% em volume. Observe que os Exemplos 13 e 14 incluem carga, ao passo que outras composições contêm somente polímero. Para composições contendo somente polímero, é geralmente desejável que a composição exiba uma resistência à tração maior que 80 psi e um alongamento maior que 100%.

Tabela 3 - Resumo das Propriedades da Composição

Exemplo	Polímero	Agente de cura	Dureza Shore A 7 dias de cura	Resist. À Tração (psi)	Alongamento (%)	Intumescimento JRF (% vol)
1	PTE*	DVS**	-†	-	-	-
2	PTE	DVS	14	-	-	-
3	PTE	DVS	42	696	933	-
4	PTE	DVS	25	546	1077	-
5				-	-	-
6	Aduto PTE	PSS LP-980	11	-	-	19,2
7	Aduto PTE	PS LP-32	24	-	-	18,8
8	Aduto PTE	PS LP-12	25	-	-	19,4
9	Aduto PTE	PS G4	25	92	181	18,7
10	Aduto PTE	PS G21	32	88	107	18,5
11	Aduto PTE	PS LP-2	33	108	113	18,1
12	Aduto PTE	PTE	31	446	504	-
13	Aduto PTE	PTE	43	1810	950	-
14	Aduto PTE	PTE (baixa densidade)	35	252	772	-
15	Aduto PTE	Mistura epóxi PTE	35	228	276	-
16	Aduto PTE	Mistura isocianato PTE	35	309	576	-

*politioéter

**divinil sulfona

† polissulfeto

§ não medido

Exemplo 18

Aduto de acceptor de Michael de Politioéter curado com uma diamina

[0361] O aduto de politioéter com terminação divinil sulfona do Exemplo 5 (83,99 g), isoforona diamina (4,26 g), Cab-O-Sil®M5 (3,68 g) e trietilenodiamina (0,69g) foram adicionados a um recipiente plástico. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e o conteúdo misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi curada dentro do recipiente plástico por 7 dias

à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado medida de acordo com ASTM D 2240 foi de Shore A 24.

[0362] Uma segunda parte do material misturado foi despejada sobre substrato de vidro plano de 12"x18"x1/4" e prensada para formar uma folha uniforme com 1/8" espessura. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 562 psi e um alongamento de 1170%. A resistência à tração e o alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412.

Exemplo 19

Aduto de acceptor de Michael de Politioéter curado com uma diamina

[0363] O aduto de politioéter com terminação divinil sulfona do Exemplo 5 (83,99 g), isoforona diamina (4,26 g), Cab-O-Sil®M5 (3,68 g) e trietilenodiamina (0,69g) foram adicionados a um recipiente plástico. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e o conteúdo misturado por 60 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi curada dentro do recipiente plástico por 7 dias à temperatura ambiente. Após 7 dias, a dureza do material curado medida de acordo com ASTM D 2240 foi de Shore A 24.

[0364] Uma segunda parte do material misturado foi despejada sobre substrato de vidro plano de 12"x18"x1/4" e prensada para formar uma folha uniforme com 1/8" espessura. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 420 psi e um alongamento de 1209%. A resistência à tração e o alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412.

Exemplo 20

Aduto de acceptor de Michael de politioéter curado com uma

diamina bloqueada

[0365] O aduto do Exemplo 5 (16,80g), Vestamin®A 139 (1,39g, da Evonik), e trietilenodiamina (0,27g) foram adicionados a um recipiente plástico. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e a mistura prosseguiu por 60 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi curada no recipiente plástico por 5 semanas em condições ambientais. Após 5 semanas, o material misturado curado formou um elastômero sólidos.

Exemplo 21

Preparação de Catalisador Encapsulado

[0366] 9,3 gramas de Intelimer®13-6 (da Air Products and Chemicals), Allentown, PA) e 0,7 grama de isoforona diamina (3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, Vestamin®IPD, Evonik Industries) foram misturados a 80°C por 30 minutos. A mistura foi rapidamente resfriada até temperatura ambiente e então triturada até se converter em pó com um tamanho médio de partícula de 25 microns.

Exemplo 22

Preparação de Catalisador Encapsulado

[0367] 0,9 grama de Intelimer® 13-1 (da Air Products and Chemicals, Allentown, PA) e 1,0 grama de isoforona diamina foram misturados a 80°C por 30 minutos. A mistura foi rapidamente resfriada à temperatura ambiente e então triturada até se converter em pó.

Exemplo 23

Preparação de Catalisador Encapsulado

[0368] 9,5 gramas de Intelimer® 13-1 (da Air Products and Chemicals, Allentown, PA) e 0,5 grama de isoforona diamina foram misturados a 80°C por 30 minutos. A mistura foi

rapidamente resfriada à temperatura ambiente e então triturada até se converter em pó.

Exemplo 24

Síntese de Aduto de Politioéter capeado com vinil sulfona
[0369] Em um frasco de fundo redondo de 3 bocas com capacidade para 300 ml, equipado com agitador mecânico, polímero de politioéter com terminação tiol Permapol® P3.1E (149,40g, da PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA), divinil sulfona (12,18g) e trietilenodiamina (0,81g) foram adicionados à temperatura ambiente. A mistura foi agitada por 10 minutos, resultando em um aduto de politioéter com terminação vinil sulfona que tinha uma viscosidade de 309,0 poises. A viscosidade foi medida utilizando um viscosímetro CAP2000 com fuso #6,50 RPM.

Exemplo 25

Síntese de Polímero de Politioéter

[0370] Em um frasco de 2L, 524,8g (3,32 mol) de dietileno glicol divinil éter (DEG-DVE) e 706,7g (3,87 mol) de dimercaptodioxaoctano (DMDO) foram misturados com 19,7g (0,08 mol) de trialilcianurato (TAC) e aquecidos a 77°C. À mistura de reação adicionou-se 4,6g (0,024 mol) de um catalisador de radical livre de azobisnitrila (Vazo® 67, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila), da DuPont). A reação prosseguiu substancialmente até ser concluída após 2 horas para dar 1.250g (0,39 mol, rendimento 100%) de uma resina líquida de politioéter tendo uma Tg de -68°C e uma viscosidade de 65 poises. A resina tinha uma cor amarelo-pálida e baixo odor.

[0371] A síntese do politioéter e de outros politioéteres apropriados é descrita na patente americana No. 6.172.179.

Exemplo 26

Preparação de Catalisador Encapsulado

[0372] 9,5 gramas de Intelimer® 13-1 (da Air Products and Chemicals, Allentown, PA) e 0,5 grama de isoforona diamina foram misturados a 80°C por 30 minutos. A mistura foi rapidamente resfriada até temperatura ambiente e então triturada até se converter em pó.

Exemplo 27

Liberação acionada termicamente - Encapsulação de Matriz

[0373] A mistura foi conduzida em um recipiente plástico com tampa. O aduto de politioéter do Exemplo 24 (20g), T-5314 (32g, um intermediário com terminação tiol compreendendo o polímero descrito no Exemplo 25, da PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA) e o catalisador encapsulado em matriz (1,86g) do Exemplo 21 foram adicionados ao recipiente. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e os materiais misturados por 10 segundos a 2.300 rpm. Uma parte da mistura foi aquecida de acordo com o esquema de aquecimento descrito na Tabela 1 e outra porção da mistura foi mantida em condições ambientais. O estado físico da amostra é indicado na Tabela 1.

Tabela 1

Composição Exemplo 27	
Esquema de aquecimento	Estado físico de amostras
Sem aquecimento	Permaneceram líquidas por 48 horas
180°F/5 min	Curaram em 4 horas após aquecimento
200°F/5 min	Curaram em 4 horas após aquecimento

Exemplo 28

Encapsulação de Matriz

[0374] A mistura foi conduzida em um recipiente plástico com tampa. O aduto de politioéter do Exemplo 24 (20g), T-5314 (32g, um intermediário com terminação tiol compreendendo o polímero descrito no Exemplo 25, da PRC-Desoto International,

Inc., Sylmar, CA) e o catalisador encapsulado do Exemplo 22 (1,86g) foram adicionados ao recipiente. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e os materiais misturados por 10 segundos a 2.300 rpm. Uma parte da mistura foi aquecida de acordo com o esquema de aquecimento descrito na Tabela 2 e outra porção da mistura foi mantida em condições ambientais. O estado físico da amostra é indicado na Tabela 2.

Tabela 2

Composição Exemplo 28	
Esquema de aquecimento	Estado físico de amostras
Sem aquecimento	Permaneceram líquidas por 24 horas
160°F/5 min	Curaram em 4 horas após aquecimento
170°F/5 min	Curaram em 4 horas após aquecimento

Exemplo 29

Encapsulante de Matriz

[0375] A mistura foi conduzida em um recipiente plástico com tampa. O aduto de politioéter do Exemplo 24 (53,79g), Permapol® P3.1E (53,27g, um polímero com terminação tiol descrito no Exemplo 25, da PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA), sílica (7,28g) e o catalisador encapsulado do Exemplo 23 (13,45g) foram adicionados ao recipiente. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e os materiais misturados por 30 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi transferida para cinco latas metálicas separadas. Cada lata continha cerca de 11 gramas do material misturado. Três das cinco latas foram aquecidas em forno a temperaturas e tempos variáveis conforme mostra a Figura 1. Duas das cinco latas foram aquecidas através de aquecedor infravermelho por 3 minutos e 5 minutos, respectivamente. Os valores de dureza foram medidos no material após este ser exposto ao calor. A Figura 1 mostra os

resultados.

[0376] Uma segunda parte do material misturado foi exposta a condições ambientais por 4 dias. Após 4 dias, o material misturado ainda permanecia trabalhável.

Exemplo 30

Encapsulante de Matriz - Liberação Ultrassônica

[0377] A mistura foi conduzida em recipiente plástico com tampa. O aduto de politioéter do Exemplo 24 (11,76 g), Permapol® P3.1E (1,65g, um polímero com terminação tiol descrito no Exemplo 25, da PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA), Cab-O-Sil® M5 (1,46g) e o catalisador encapsulado do Exemplo 23 (2,69g) foram adicionados ao recipiente. O recipiente foi colocado em misturador (DAC 600 FVZ) e os materiais misturados por 30 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi colocada entre duas partes de uma placa de alumínio, cada placa tendo as dimensões de 3" x 3" x 0,001". A distância entre as duas placas era de 0,002". O conjunto de placas de alumínio contendo o material misturado entre elas foi colocado em contato com o braço de um ultrassonificador (Modelo 2000X, da Emerson Industrial Automation, Danbury, CT) por 3 segundos a 20 KHz. Em seguida, a mistura entre as duas placas de alumínio curou em 2 dias.

[0378] Uma segunda parte do material misturado foi exposta a condições ambientais por 4 dias. Após 4 dias, o material misturado ainda permanecia pastoso.

Exemplo 31

Catalisador Fotolábil

[0379] A mistura foi conduzida em recipiente plástico com tampa. O aduto de politioéter do Exemplo 24 (50,39g),

Permapol® P3.1E (46,74g, um polímero com terminação tiol descrito no Exemplo 25, da PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA) e catalisador CGI 90 (1,86g, amina fotolável da BASF) foram adicionados ao recipiente. O recipiente foi colocado em um misturador de alta velocidade (DAC 600 FVZ) e os materiais misturados por 10 segundos a 2.300 rpm. Uma parte do material misturado foi deixada dentro do recipiente plástico por 4 dias à temperatura ambiente. Após 4 dias, a mistura ainda permanecia líquida e nenhuma cura foi observada.

[0380] Uma segunda parte do material misturado foi despejada sobre substrato de vidro plano de 12" x 18" x ¼" e prensada para formar uma folha uniforme com aproximadamente 1/8" de espessura. A folha foi exposta à energia UV por 60 segundos utilizando uma luz UV Phoseon Firefly da Phoseon Technology, Hillsboro, OR. A folha foi curada por 7 dias em condições ambientais. A folha curada tinha uma resistência à tração de 605 psi, um alongamento de 987% e uma dureza de 35A. A resistência e alongamento foram medidos de acordo com ASTM D412, e a dureza medida de acordo com ASTM D 2240.

Exemplo 32

Catalisador liberado por umidade

[0381] A mistura foi conduzida em recipiente plástico com tampa. O aduto de politioéter do Exemplo 24 (16,80g), Permapol® P3.1E (15,22g, um polímero com terminação tiol descrito no Exemplo 25, da PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA) e Vestamin® A139 (0,32g, uma isoforona diamina bloqueada, da Evonik) foram adicionados ao recipiente. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e os materiais misturados por 30 segundos a 2.300 rpm. Uma parte

do material misturado foi deixada dentro do recipiente plástico (sem exposição à umidade) por 1 dia à temperatura ambiente. Após 1 dia, a mistura ainda permanecia líquida e nenhuma cura foi observada.

[0382] Uma segunda parte do material misturado foi exposta a condições ambientais e deixada curar por 8 horas em condições ambientais. O material misturado curou na forma de um elastômero sólido.

Exemplo Comparativo 33

Adição de Michael utilizando trietilamina não encapsulada como catalisador

[0383] A mistura foi conduzida em recipiente plástico com tampa. O aduto de politioéter do Exemplo 24 (8,40g), Permapol® P3.1E (7,61g, um polímero com terminação tiol, descrito no Exemplo 25, da PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA) e Cab-O-Sil® M5 (0,66g) e trietilamina (0,16 g) foram adicionados ao recipiente. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e os materiais misturados por 30 segundos a 2.300 rpm.

[0384] O material misturado foi deixado curar em condições ambientais. O material misturado curou na forma de um elastômero sólido em 5 semanas. Porém, a superfície do polímero curado mostrou-se pegajosa.

Exemplo 34

Adição de Michael utilizando IPDA não encapsulado como Catalisador

[0385] A mistura foi conduzida em recipiente plástico com tampa. O aduto de politioéter do Exemplo 24 (8,40g), Permapol® P3.1E (7,61g, um polímero com terminação tiol, descrito no Exemplo 25, da PRC-Desoto International, Inc.,

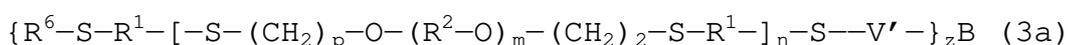
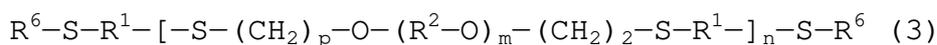
Sylmar, CA) e isoforona diamina (0,16g) foram adicionados ao recipiente. O recipiente foi colocado em um misturador (DAC 600 FVZ) e os materiais misturados por 30 segundos a 2.300 rpm.

[0386] O material misturado foi deixado curar em condições ambientais. O material misturado curou na forma de um elastômero sólido em 2 horas.

[0387] Finalmente, deve-se observar que existem formas alternativas de implementar as concretizações aqui descritas. Conseqüentemente, as concretizações da presente invenção devem ser consideradas ilustrativas e não restritivas. Além disso, as reivindicações não se restringem aos detalhes apresentados, sendo baseadas em seu amplo escopo e equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Aduto de politioéter, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos dois grupos aceptores terminais de Michael, sendo que o aduto de politioéter é selecionado de um aduto de politioéter de Fórmula (3), de um aduto de politioéter de Fórmula (3a), e de uma combinação dos mesmos:



onde:

cada R^1 é independentemente selecionado de alcanodiila C_{2-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-10} , heterocicloalcanodiila C_{5-8} , e $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r$,

onde:

s é um número inteiro de 2 a 6;

q é um número inteiro de 1 a 5;

r é um número inteiro de 2 a 10;

cada R^3 é independentemente selecionado de hidrogênio e metila; e

cada X é independentemente selecionado de -O-, -S-, e -NHR-, onde R é selecionado de hidrogênio e metila;

cada R^2 é independentemente selecionado de alcanodiila C_{1-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-14} , e $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, onde s, q, r, R^3 , e X são conforme definidos para R^1 ;

m é um número inteiro de 0 a 50;

n é um número inteiro de 1 a 60;

p é um número inteiro de 2 a 6;

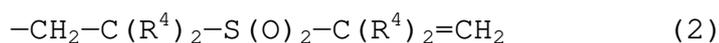
B representa um núcleo de um agente $B(-V)_z$ polifuncionalizante com terminação vinila, valência-z, onde:

z é um número inteiro de 3 a 6; e

cada V é um grupo compreendendo um grupo vinila terminal; e cada -V'- é derivado da reação de -V com um tiol; e cada R⁶ é independentemente selecionado de um vinil cetona, um vinil sulfona, um quinona, um enamina, um cetimina, um aldimina, e um oxazolidina.

2. Aduto de politioéter, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de cada R⁶ ser independentemente selecionado de um vinil sulfona.

3. Aduto de politioéter, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de cada R⁶ ter a estrutura da Fórmula (2):



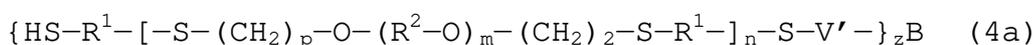
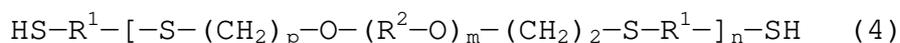
onde cada R⁴ é independentemente selecionado de hidrogênio e de alquila C₁₋₃.

4. Aduto de politioéter, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o aduto compreender os produtos de reação de reagentes compreendendo:

(a) um polímero de politioéter; e

(b) um composto tendo um grupo aceptor de Michael e um grupo que é reativo com um grupo terminal do polímero de politioéter, sendo que o grupo aceptor de Michael é selecionado de um vinil cetona, um vinil sulfona, um quinona, um enamina, um cetimina, um aldimina, e um oxazolidina.

5. Aduto de politioéter, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de o polímero de politioéter compreender um polímero de politioéter selecionado de um polímero de politioéter de Fórmula (4), um polímero de politioéter de Fórmula (4a) e uma combinação dos mesmos:



onde:

cada R^1 é independentemente selecionado de alcanodiila C_{2-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-14} , heterocicloalcanodiila C_{5-8} , e $[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, onde:

s é um número inteiro de 2 a 6;

q é um número inteiro de 1 a 5;

r é um número inteiro de 2 a 10;

cada R^3 é independentemente selecionado de hidrogênio e metila; e

cada X é independentemente selecionado de -O-, -S- e -NHR-, onde R é selecionado de hidrogênio e metila;

cada R^2 é independentemente selecionado de alcanodiila C_{1-10} , cicloalcanodiila C_{6-8} , alcanocicloalcanodiila C_{6-14} , e $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, onde s, q, r, R^3 , e X são conforme definidos para R^1 ;

m é um número inteiro de 0 a 50;

n é um número inteiro de 1 a 60;

p é um número inteiro de 2 a 6;

B representa um núcleo de um agente $B(-V)_z$ multifuncionalizante com terminação vinila, valência-z, onde:

z é um número inteiro de 3 a 6; e

cada -V é um grupo compreendendo um grupo vinila terminal; e

cada -V'- é derivado da reação de -V com um tiol.

6. Aduto de politioéter, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de o composto ter um grupo aceptor de Michael e um grupo que é reativo com um grupo terminal do polímero de politioéter compreendendo divinil sulfona.

7. Composição, caracterizada pelo fato de compreender:

(a) um polímero de politioéter compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos aceptores de Michael; e
(b) um composto tendo pelo menos dois grupos aceptores de Michael.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de o composto, contendo pelo menos dois grupos aceptores de Michael, ter um peso molecular inferior a 400 Daltons.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de um polímero de politioéter compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos aceptores de Michael compreender o aduto de politioéter, conforme definido na reivindicação 1.

10. Composição, caracterizada pelo fato de compreender:

(a) um aduto de politioéter, conforme definido na reivindicação 1; e

(b) um agente de cura compreendendo pelo menos dois grupos terminais que são reativos com grupos aceptores de Michael.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de o agente de cura compreender um polímero contendo enxofre compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos aceptores de Michael.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de compreender um composto selecionado de um poliepóxi, um poliisocianato tendo grupos isocianato que são reativos com grupos tiol e que são menos reativos com grupos aceptores de Michael, e um aduto de polissulfeto.

13. Composição, caracterizada pelo fato de compreender:

(a) um aduto de politioéter, conforme definido na reivindicação 1;

(b) um polímero contendo enxofre compreendendo pelo menos dois grupos terminais reativos com grupos aceptores de Michael; e

(c) um composto monomérico tendo pelo menos dois grupos aceptores de Michael.

14. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7, 10 e 13, caracterizada pelo fato de compreender um catalisador de amina de liberação controlada.

15. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 7, 10 e 13, caracterizada pelo fato de o catalisador de amina de liberação controlada ser selecionado de um catalisador de amina bloqueada e uma matriz encapsulante compreendendo um catalisador de amina.

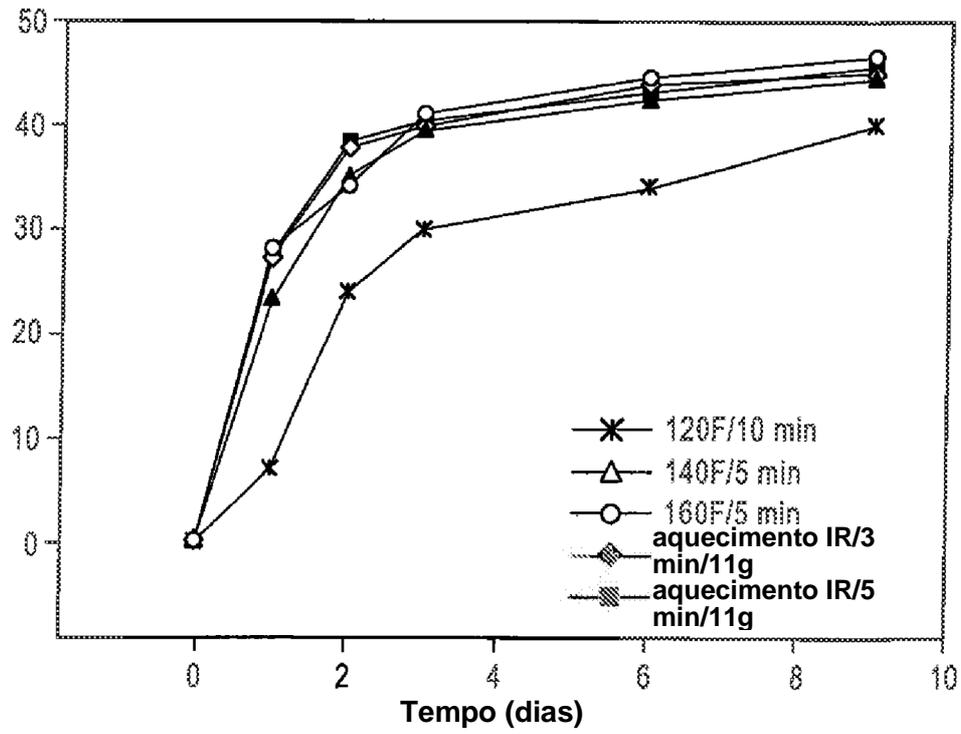


FIG.1