



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 464**

51 Int. Cl.:

C08G 75/02 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

C08G 75/04 (2006.01)

C08L 81/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08768936 .0**

96 Fecha de presentación : **28.02.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2142586**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.01.2010**

54 Título: **Composición selladora que comprende politioéter.**

30 Prioridad: **01.05.2007 US 915166 P**
03.07.2007 US 772842

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.07.2011

73 Titular/es: **PRC-DESOTO INTERNATIONAL, Inc.**
5430 San Fernando Road
Glendale, California 91203, US

72 Inventor/es: **Rao, Chandra B. y**
Gilmore, John R.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 362 464 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición selladora que comprende politioéter

La presente invención se refiere generalmente a politioéteres provistos de un capuchón de epoxi, politioéteres provistos de un capuchón de hidroxilamina y composiciones curables de tales politioéteres.

5 Es deseable que selladores, revestimientos y adhesivos usados en aplicaciones de aviación y aeroespaciales presenten flexibilidad, resistencia a combustible y resistencia a altas temperaturas. En general, estas propiedades se pueden lograr incorporando enlaces politioéter dentro de la estructura principal de resinas poliméricas.

10 Se han desarrollado polisulfuros acabados en epoxi, flexibles que presentan buena resistencia a combustible. Estos compuestos se forman típicamente usando epoclorohidrina como un reactante. La epoclorohidrina es extremadamente tóxica y la síntesis de polisulfuros epoxi-terminados usando epoclorohidrina genera cloro hidrolizable corrosivo ("HYC") como un subproducto indeseable. Adicionalmente, los compuestos formados usando epoclorohidrina incorporan epoclorohidrina no reaccionada que debe eliminarse por lavado minucioso. Tales polisulfuros terminados en epoxi muestran normalmente una viscosidad relativamente alta de aproximadamente 30 poises y un intervalo de peso equivalente de epoxi amplio.

15 Hay una necesidad de politioéteres provistos de un capuchón de epoxi flexibles, resistentes a combustibles y resistentes a altas temperaturas mejorados y de composiciones de politioéteres provistos de un capuchón de epoxi sintetizados por procedimientos que sean ambientalmente compatibles y que no produzcan subproductos tóxicos. Adicionalmente, es deseable producir politioéteres provistos de un capuchón de epoxi con un intervalo de peso equivalente de epoxi controlado y estrecho.

20 Los politioéteres provistos de un capuchón de hidroxilamina de la invención formados por la adición de tiol por todo el enlace doble de un monoepóxido que comprende un grupo olefínico son flexibles, resistentes a combustible y la síntesis de conversión alta no genera cloro hidrolizable y evita el uso de epoclorohidrina. Los politioéteres de la invención presentan una distribución de peso controlada y estrecha.

25 La presente invención también se refiere a los politioéteres provistos de un capuchón de hidroxilamina formados a partir de tales politioéteres provistos de un capuchón de epoxi.

Resumen de la invención

Para remediar las limitaciones de epóxidos conocidos para aplicación de aviación y aeroespacial hay proporcionados politioéteres provistos de un capuchón de amina/hidroxilamina.

30 Los politioéteres provistos de un capuchón de epoxi usados para esta invención están teniendo la estructura de Fórmula I:



en la que

35 en la que R¹ se selecciona a partir del grupo compuesto de n-alkileno C₂₋₆, alquileno ramificado C₃₋₆, cicloalquileno C₆₋₈, alquilcicloalquileno C₆₋₁₀, $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$; en los que cada R³ se selecciona independientemente de H, y CH₃; cada X se selecciona independientemente de O, S, -NH- y -NR⁴-; R⁴ se selecciona de H y -CH₃; p es un número entero desde 2 hasta 6; q es un número entero desde 1 hasta 5; y r es un número entero desde 2 hasta 10; y cada R² es un grupo de unión divalente.

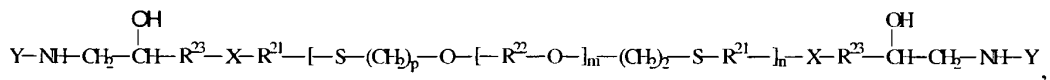
Los politioéteres provistos de un capuchón de epoxi se forman haciendo reaccionar n moles de un compuesto que tiene la estructura de Fórmula II en la que R¹ tiene el significado descrito anteriormente:



con n+1 moles de un compuesto que tiene la estructura de Fórmula III en la que R² forma un grupo de unión divalente:



La invención proporciona politioéteres provistos de un capuchón de amina/hidroxi que tienen la estructura:



en la que

5 cada R^{21} , independientemente, denota un grupo n-alquileo C_{2-10} ; un grupo alquileo ramificado C_{2-6} , un grupo alquilenoxi; un grupo cicloalquileo C_{6-8} ; un grupo alquilcicloalquileo C_{6-10} ; un grupo heterocíclico; o

-[(-CHR³)_s-X]_q-(-CHR³)_r en la que s es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 6, q es un número entero que tiene un valor que varía desde 1 hasta 5, r es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 10, R³ es hidrógeno o metilo y X denota O, S, o -NR₂, en el que R denota un grupo alquilo; cada R²² es independientemente un grupo de unión divalente, p es un número entero desde 2 hasta 6;

10 m es un número racional que tiene un valor que varía desde 0 hasta 50; cada R²³ es un grupo de unión divalente; y

n es un número entero desde 1 hasta 60 y al menos un Y es un grupo amina primaria que contiene resto que comprende uno o más anillos aromáticos.

Se está entendiendo que tanto la descripción general anterior como la descripción detallada siguiente son sólo ejemplares y explicativas y no son restrictivas de la invención, según se reivindica.

15 **Descripción Detallada**

A menos que se indique lo contrario, se está entendiendo que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y así sucesivamente usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". De acuerdo con ello, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas para obtenerse por la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se interpretaría al menos a la luz del número de dígitos significativos comunicados y aplicando técnicas de redondeo normales.

25 Coherentes con la invención, una realización proporciona politioéteres provistos de un capuchón de epoxi que tienen la estructura de Fórmula I:



en la que

R¹ se selecciona del grupo constituido por n-alquileo C_{2-6} , alquileo ramificado C_{3-6} , cicloalquileo C_{6-8} , alquilcicloalquileo C_{6-10} , -[(CHR³)_p-X]_q-[(CHR³)_r]; en el que

30 cada R³ se selecciona independientemente de H, y -CH₃; cada X se selecciona independientemente de O, S, -NH- y -NR₂; R⁴ se selecciona de H y -CH₃; p es un número entero desde 2 hasta 6; q es un número entero desde 1 hasta 5; y r es un número entero desde 2 hasta 10;

y cada R² es un grupo de enlace divalente, típicamente alquileo u oxialquileo que contiene desde 3 hasta 20 átomos de carbono.

35 R¹ se deriva típicamente de compuestos, monómeros, o polímeros que tienen al menos dos grupos tiol. En ciertas realizaciones, los politioles incluyen ditioles que tienen la estructura de Fórmula II:



en la que R¹ puede ser un grupo n-alquileo C_{2-6} ; un grupo alquileo ramificado C_{3-6} que tiene uno o más grupos laterales que pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo y grupos alquilo tales como grupos metilo o etilo; un grupo alquilenoxi; un grupo cicloalquileo C_{6-8} ; un grupo alquilcicloalquileo C_{6-10} ; o un grupo -[(CHR³)_p-X]_q-[(CHR³)_r], p es un número entero independientemente seleccionado que varía desde 2 hasta 6, q es un número entero independientemente seleccionado que varía desde 1 hasta 5 y r es un número entero independientemente seleccionado que varía desde 2 hasta 10, y R³ es hidrógeno o metilo.

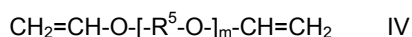
45 En otras realizaciones, los ditioles pueden incluir uno o más sustituyentes heteroatómicos en la estructura principal de carbono, es decir, ditioles en los que X incluye un heteroátomo ta como O, S u otro radical heteroatómico

bivalente, un grupo amina secundaria o terciaria, es decir, $-NR^4$, donde R^4 puede ser hidrógeno o metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En ciertas realizaciones, X puede ser O o S, y así R^1 es $-[(CHR^3)_p-O]_q-(CHR^3)_r-$, o $-[(CHR^3)_p-S]_q-(CHR^3)_r-$. En ciertas realizaciones, p y r son iguales. En ciertas realizaciones, tanto p como r tienen el valor de 2.

- 5 En ciertas realizaciones, los ditioles pueden incluir dimercaptodietilsulfuro (DMDS) ($p = 2, r = 2, q = 1, X = S$), dímero-captodioxaoctano (DMDO) ($p = 2, q = 2, r = 1, X = O$), y 1,5-dimercapto-3-oxapentano ($p = 2, r = 2, q = 1, X = O$). En ciertas realizaciones, los ditioles pueden incluir ambos sustituyentes heteroatómicos en la estructura principal de carbono y en los grupos alquilo laterales, tales como los grupos metilo laterales. Ejemplos de ditioles que tienen ambos sustituyentes heteroatómicos en la estructura principal de carbono y grupos alquilo laterales incluyen DMDS sustituidos con metilo tales como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$ y $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ y DMDS dimetil-sustituidos tales como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH(CH_3)CH_2-SH$ y $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$.

- 10 En ciertas realizaciones de politioéteres provistos de un capuchón de epoxi que tienen la estructura de Fórmula I, R^1 puede ser un grupo n-alquileo C_{2-6} , por ejemplo, 1,2-etilenoditiole, 1,3-propilenoditiole, 1,4-butilenoditiole, 1,5-pentilenoditiole, o 1,6-hexilenoditiole. En ciertas realizaciones, R^1 puede ser un grupo alquileo ramificado C_{3-6} que tiene uno o más grupos laterales, por ejemplo, 1,2-propilenoditiole, 1,3-butilenoditiole, 2,3-butilenoditiole, 1,3-pentilenoditiole y 1,3-ditio-3-metil-butileno. En otras realizaciones, R^1 puede ser un grupo cicloalquileo C_{6-8} o un grupo alquilcicloalquileo C_{6-10} , por ejemplo, dipentilenodimercaptano y etilciclohexilenoditiole (ECHDT).

- 15 Pueden prepararse politioles que tienen la estructura de Fórmula II haciendo reaccionar, por ejemplo, un éter divinílico o una mezcla de éteres divinílicos con un exceso de un ditiol o de una mezcla de ditioles. En ciertas realizaciones, $n+1$ moles de un politiol que tiene la estructura de Fórmula II o una mezcla de al menos dos politioles que tienen la estructura de Fórmula II se hacen reaccionar con n moles de un éter polivinílico que tiene la estructura de Fórmula II:



- 20 en la que R^5 incluye un grupo n-alquileo C_{2-6} , un grupo alquileo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilcicloalquileo C_{6-10} y un grupo $-[(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$ donde X, R^3 , p , q y r pueden ser como se expusieron anteriormente y m puede ser un número racional de 1 a 10.

- 25 Los éteres de polivinilo pueden comprender compuestos que tienen al menos un grupo alquilenoxi y preferentemente desde 1 hasta 4 grupos alquilenoxi, tales como compuestos en los que m es un número entero desde 1 hasta 4. En otras realizaciones, m es un número entero desde 2 hasta 4. En ciertas realizaciones los éteres de polivinilo comprenden mezclas de éteres de polivinilos. Tales mezclas se caracterizan por un valor promedio no integral del número de grupos alquilenoxi por molécula. Así, m en la Fórmula IV puede tomar también valores de números racionales entre 0 y 10,0, en otras realizaciones entre 1,0 y 10,0, en aún otras realizaciones entre 1,0 y 4,0 y en aún otras realizaciones entre 2,0 y 4,0.

- 30 Los monómeros de éteres polivinílicos pueden comprender monómeros de éter divinílico, tales como éter divinílico, éter etilenoglicoldivinílico (EG-DVE), éter butanodiol divinílico (BD-DVE), éter hexanodiol divinílico (HD-DVE), éter dietilenoglicol divinílico (DEG-DVE), éter trietilenoglicol divinílico, éter tetraetilenoglicol divinílico y éter politetrahidrofurildivinílico; monómeros de éter trivinílico tales como éter trimetilolpropanotrivinílico; monómeros de éter vinílico tetrafuncionales tales como éter pentaeritrol tetraivinílico, y mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, el monómero de éter polivinílico puede comprender adicionalmente uno o más grupos laterales seleccionados de grupos alquileo, grupos hidroxilo, grupos alquenoxi y grupos amina.

- 35 Los politioles que tienen la estructura de la Fórmula II se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos que tienen grupos olefínicos, tales como vinilciclohexeno.

- 40 En ciertas realizaciones, los éteres polivinílicos en los que R^5 es un alquileo ramificado C_{2-6} se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto polihidroxi con acetileno. Los compuestos ejemplares de este tipo comprenden compuestos en los que R^5 es un grupo metileno alquil-sustituido tal como $-CH(CH_3)-$, por ejemplo, mezclas de PLURIOL® tales como éter divinílico de PLURIOL® E-200 (BASF Corp.) para las que $R^5 =$ etileno y $m = 3,8$, o un etileno alquilsustituido, tal como $-CF_2CH(CH_3)-$, por ejemplo, mezclas poliméricas de DPE® que incluyen DPE®-2 y DPE®-3 (International Specialty Products).

- 45 La reacción entre un ditiol y un éter polivinílico para preparar un politiol que tiene la estructura de Fórmula II se describe en la Patente de los Estados Unidos N.º: 5,912,319.

- 50 La reacción entre un ditiol y un éter polivinílico para preparar un politiol que tiene la estructura de Fórmula II puede tener lugar en presencia de un catalizador. El catalizador puede ser un catalizador radical libre, un catalizador iónico, o una radiación ultravioleta. Preferentemente, el catalizador no comprende compuestos ácidos o básicos y no produce compuestos ácidos o básicos tras descomposición. Ejemplos de catalizadores radicales libres son un catalizador de tipo azo, que incluye Vazo®-57 (Du Pont), Vazo®-64 (Du Pont), Vazo®-67 (Du Pont), V-70® (Wako Specialty Chemicals) y V-65B® (Wako Specialty Chemicals). Ejemplos de otros catalizadores radicales libres son

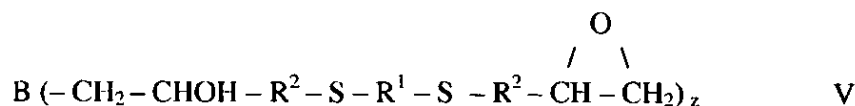
peróxidos de alquilo, tales como peróxido de t-butilo.

R² es un grupo de unión divalente. En ciertas realizaciones, R² puede derivarse de un monoepóxido que tiene la estructura de Fórmula III:



5 en la que R² incluye grupos que son reactivos con sulfuros tales como, por ejemplo, grupos olefínicos. El grupo olefínico puede ser un grupo de alquileo o un grupo de oxialquileo que tiene desde 3 hasta 20 átomos de carbono y preferentemente desde 3 hasta 5 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los monoepóxidos que tienen la estructura de Fórmula III incluyen éter alilglicídico, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-9-deceno, 1,2-epóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno, monoepóxido de butadieno, monoepóxido de isopreno y monoepóxido de limoneno.

De forma consistente con la invención, otra realización proporciona politioéteres provistos de un capuchón de epoxi que tienen la estructura de Fórmula V:



15 en la que R¹ y R² son como se describen anteriormente, B es un radical multivalente y z es un número que corresponde a la valencia de B.

B es un grupo z-valente y se deriva de un compuesto, B', que representa un agente polifuncionalizante. Un agente polifuncionalizante se refiere a un compuesto que tiene más de dos restos que son reactivos con grupos epoxi. En ciertas realizaciones, el agente polifuncionalizante comprende desde 3 hasta 6 de tales restos reactivos. Típicamente, B se denota como un agente polifuncionalizante "z-valente", donde es el número de restos reactivos, y por consiguiente el número de ramas separadas que comprenden el politioéter provisto de un capuchón de epoxi polifuncional.

En ciertas realizaciones de politioéteres provistos de capuchón de epoxi que tienen la estructura de Fórmula V, el agente polifuncionalizante es un agente trifuncionalizante en el que z = 3. En ciertas realizaciones de un material de Fórmula V, los grupos funcionales del agente polifuncionalizante se seleccionan a partir de grupos ácidos, grupos amina, grupos anhídridos y grupos tiol. Se pueden usar también los agentes polifuncionalizantes que tienen funcionalidad mezclada. Ejemplos de agentes polifuncionalizantes incluyen ácidos tricarbóxicos tales como ácido trimelítico y ácido tricarbálico; politioles tales como se describen en la Patente de los Estados Unidos N.º 4,366,307, Patente de los Estados Unidos N.º 4,609,762, y Patente de los Estados Unidos N.º 5,225,472; y, triaminas tales como dietilenotriamina y trietilentetraamina.

30 Mezclas de agentes polifuncionalizantes que tienen un intervalo de funcionalidades también pueden usarse en la preparación de politioéteres provistos de capuchón de epoxi que tienen la estructura de Fórmula V. En ciertas realizaciones, el uso de ciertas cantidades de agentes trifuncionalizantes proporciona politioéteres provistos de capuchón de epoxi que tienen funcionalidades promedio desde 2,05 hasta 3,0. Se pueden obtener otras funcionalidades promedio usando agentes tetrafuncionales polifuncionalizantes, o agentes polifuncionalizantes con valencias más altas. La funcionalidad promedio del politioéter provisto de un capuchón de epoxi resultante estará afectada también por factores tales como estequiometría, como se conoce por aquellos expertos en la técnica.

Los politioéteres provistos de un capuchón de epoxi difuncionales que tienen la estructura de Fórmula I se pueden formar por la reacción de n moles de un ditiol que tiene la estructura de Fórmula II con n+1 moles de un monoepóxido que tiene la estructura de Fórmula III. El ditiol y el monoepóxido pueden hacerse reaccionar a una temperatura de desde aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 100°C y típicamente desde aproximadamente 60°C hasta 80°C. El ditiol y el monoepóxido pueden hacerse reaccionar durante desde aproximadamente 10 horas hasta aproximadamente 36 horas y típicamente desde aproximadamente 12 horas hasta 24 horas. El ditiol puede ser cualquier compuesto, polímero, o monómero que tenga al menos dos grupos tiol e incluye cualquiera de los compuestos de politiol ejemplares descritos previamente. En ciertas realizaciones, el monoepóxido que tiene la estructura de Fórmula II, comprende un grupo epoxi y un grupo olefínico. El monoepóxido puede ser cualquiera de los monoepóxidos ejemplares descritos previamente.

Opcionalmente, la reacción tiene lugar en presencia de un catalizador. Los ejemplos incluyen catalizadores de radicales libres, catalizadores iónicos y luz ultravioleta. En ciertas realizaciones, el catalizador no comprende un compuesto ácido o básico y no produce compuestos ácidos o básicos tras descomposición. Preferentemente, el

catalizador puede ser un catalizador radical libre, tal como aquellos descritos anteriormente.

De forma consistente con otra realización de la invención, los politioéteres provistos de un capuchón epoxi polifuncionales que tienen la estructura de Fórmula V puede formarse haciendo reaccionar al menos un poliol, al menos un poliepóxido y al menos un agente polifuncionalizante en cantidades estequiométricas adecuadas.

- 5 Ejemplos de politioles, poliepóxidos y agentes polifuncionalizantes incluyen aquellos como se describen anteriormente. Opcionalmente, la reacción tiene lugar en presencia de un catalizador como se describe anteriormente.

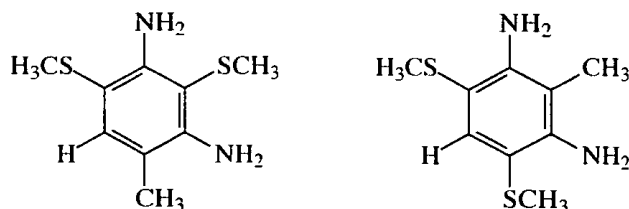
El agente de curación poliamina incluye fenilenodiaminas y toluenodiaminas tales como, por ejemplo, o-fenilenodiamina y p-tolilenodiamina y N-alquil-derivados y N-alil-derivados de ellas, tales como, por ejemplo, N,N'-dimetil-o-fenilenodiamina, N,N'-di-p-tolil-m-fenilenodiamina y p-amino-difenilamina.

- 10 El agente de curación poliamina puede ser una diamina aromática polinuclear en la que los anillos aromáticos están acoplados por medio de un enlace de valencia tal como, por ejemplo, 4,4'-bifenildiamina, metilenodianilina y monoclorometilenodianilina.

El agente de curación poliamina puede ser una diamina aromática polinuclear en la que los anillos aromáticos están acoplados por medio de un enlace de valencia tal como, por ejemplo, 4,4'-bifenildiamina, metilenodianilina y monoclorometilenodianilina.

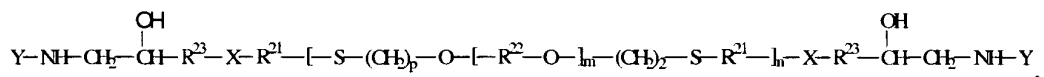
El agente de curación poliamina puede ser una poliamina que contiene azufre que incluye un isómero de bencenodiamina-bis(metiltio)-, tal como 1,3-bencenodiamina-4-metil-2,6-bis(metiltio)- y 1,3-bencenodiamina-2-metil-4,6-bis(metiltio)-, las estructuras de las cuales se ilustran a continuación:

- 15



Tales poliaminas que contienen azufre están disponibles comercialmente de Albemarle Corporation con el nombre comercial Ethacure 300.

- 20 Como un resultado, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a politioéteres provistos de un capuchón de amina/hidroxi que tienen la estructura:



en la que

- 25 cada R^{21} denota independientemente un grupo n-alquileo C_{2-10} ramificado; un grupo alquileo ramificado C_{2-6} ; un grupo alquilenoxi; un grupo cicloalquileo C_{6-8} ; un grupo alquilcicloalquileo C_{6-10} ; un grupo heterocíclico; o

$-[(-CHR^3)_6-X]_q-(-CHR^3)_r-$ en el que s es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 6, q es un número entero que tiene un valor que varía desde 1 hasta 5, r es un número entero que tiene un valor desde 2 hasta 10, R^3 es hidrógeno o metilo y X denota O, S, o $-NR_2-$, en el que R denota un grupo alquilo; cada R^{22} es independientemente un grupo de unión divalente; p es un número entero desde 2 hasta 6; m es un número racional que tiene un valor que varía desde 0 hasta 50; n es un número entero desde 1 hasta 60; cada R^{23} es un grupo de unión divalente; y n es un número entero desde 1 hasta 60. En ciertas realizaciones, cada Y se deriva independientemente de bencenodiamina-bis(metiltio)-.

- 30

Los politioéteres de la invención provistos de un capuchón de amina/hidroxi se pueden usar en composiciones curables, tales como sellados, revestimientos y adhesivos, bien solos o bien en combinación con otras resinas. En ciertas realizaciones, las composiciones curables de la invención pueden incluir agentes de carga y aditivos como apropiados para aplicaciones específicas.

- 35

Los agentes de carga pueden añadirse a composiciones curables de la invención para conferir propiedades físicas deseables tales como, por ejemplo, aumentar la resistencia al impacto, controlar la viscosidad, modificar las propiedades eléctricas, o reducir la gravedad específica. Los agentes de carga útiles en las composiciones curables de la invención para aplicaciones de aviaciones y aeroespaciales incluyen aquellos comúnmente usados en la técnica, tales como negro de carbón, carbonato de calcio, sílice y polvos poliméricos. Los agentes de carga ejemplares incluyen sílice precipitada hidrófoba Sipernat[®] D-13 (Degussa), carbonato de calcio precipitado Winnofil[®] SPM (Solvay Chemicals), TS-270 (Cabot Corporation), dióxido de titanio (DuPont), hidróxido de aluminio y polvo de poliamida ultrafina Orgasol[®] 1002 D Nat 1 (Atofina Chemicals). En ciertas realizaciones, el agente de carga comprende desde el 5% en peso hasta el 60% en peso de los componentes no volátiles de la composición curable.

- 45

Las composiciones curables de la invención comprenden usualmente al menos un aditivo seleccionado de los siguientes: plastificantes, pigmentos, aceleradores de la curación, promotores de la adhesión, agentes tixotrópicos, retardantes del fuego, agentes enmascaradores, antioxidantes y tensioactivos. El aditivo puede estar presente en la composición curable en cantidades desde el 0,1 hasta el 40% en peso en base al peso total de la composición curable.

El plastificante puede incluir al menos uno de los siguientes: ésteres de ftalato, parafinas cloradas y terfenilos hidrogenados. Ejemplos de plastificantes útiles incluyen polifenilo modificado HB-40[®] (Solutia, Inc.) y aceite de tung (Campbell & Co.). En ciertas realizaciones, el plastificante comprende desde el 1% en peso hasta el 40% en peso del peso total de la composición curable, más típicamente desde el 1% en peso hasta el 8% en peso del peso total de la composición curable.

Las composiciones curables de la invención pueden comprender al menos un pigmento. Ejemplos de pigmento incluyen al menos uno de los siguientes: negro de carbón, óxidos metálicos y carbonato de calcio. El negro de carbón de calidad de pigmento se caracteriza generalmente por tamaño de estructuras y tamaño de partículas bajo tal como Regal[®] 660R (Cabot Corporation). Brilliant 1500 es un ejemplo de calidad de pigmento, 99,995⁺%, carbonato de calcio (Aldrich Chemical). En ciertas realizaciones, el pigmento comprende desde el 0,1% en peso hasta el 10% en peso del peso total de la composición curable. En otras realizaciones, el pigmento comprende desde el 0,1% por peso hasta el 5% en peso del peso total de la composición curable.

Las composiciones curables de la invención se curan de acuerdo con procedimientos recomendados y, en ciertas realizaciones, a temperatura ambiente. "Curable" hace referencia a la capacidad de sufrir una o más reacciones químicas para formar enlaces estables, covalentes entre los componentes constituyentes. Las composiciones curables son usualmente curables a una temperatura mínima de 50°C a 100°C, y más típicamente desde 60° C hasta 75°C.

Ejemplos

Se hará ahora referencia en detalle a realizaciones específicas de la invención. Mientras que ciertas realizaciones de la invención se describirán en conjunto con las realizaciones preferidas, se entiende que no se desea limitar la realización de la invención a aquellas realizaciones preferidas. Por el contrario, se desean para cubrir alternativas, modificaciones y equivalentes según pueden incluirse dentro del espíritu y del alcance de las realizaciones de la invención según se definen por las reivindicaciones adjuntas.

Las pruebas siguientes se utilizaron caracterizando ciertas composiciones curables de la invención:

La resistencia química se determinó de acuerdo con ASTM D 1308, Prueba de Manchas de 24 Horas.

Se determinó la dureza de acuerdo con MMS 332 4.4.18 y AMS 3277 4.5.5.

Se determinó la viscosidad según MMS 332 4.4.4 y AMS 3277 4.5.8.

Se determinó el olor de forma empírica.

Se determinó el color según el procedimiento de Gardner.

El peso equivalente de epoxi se determinó de acuerdo con ASTM 1652.

La resistencia a la tracción se determinó de acuerdo con ASTM D 412.

La elongación se determinó de acuerdo con ASTM D 412.

Ejemplo 1

Se añadieron 253,4 g (1,39 moles) de dimercaptodioxaoctano (DMDO) a un matraz de 4 cuellos de 1 litro en una atmósfera de nitrógeno. Mientras se agitan, los contenidos del matraz se calentaron a 50°C y se añadieron 146,6 g (0,93 moles) de éter dietilenoglicoldivinílico (DEG-DVE) durante 1 hora. La temperatura de la mezcla de reacción se incrementó a 70°C y se añadieron 0,05 g de iniciador radical libre Vapor[®]67 (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), Du Pont). La temperatura de la mezcla de reacción, se mantuvo a 70°C durante una hora adicional. La finalización de la reacción de DEG-DVE con DMDO se indicó por un valor equivalente de mercaptano de 420. Se añadió éter alilglicídico (EDAD) (110,87 g, 0,97 moles, exceso estequiométrico del 2%) a 70°C durante 1 hora y la mezcla de reacción se calentó a 70°C durante una hora adicional. Se añadieron después a intervalos de 3 horas diez partes de Vazo[®]R67 (0,165 g cada una) a 70°C. Tras la adición de Vazo[®]67 la mezcla de reacción se calentó a 70°C durante 5 horas. La mezcla de reacción se desgasificó después a 70°C/533,29-666,61 pascales (4-5 mm de Hg) durante 3 horas proporcionando un polioéter provisto de un capuchón de epoxi líquido que tenía un color amarillo tenue, una viscosidad de 5,0 poises y un valor equivalente de epoxi de 563. El rendimiento de la reacción fue de 508,7 g (100%).

Ejemplo 2(referencia - comparativo)

Se añadieron 62,17 g (moles) de DMDO a un matraz de tres cuellos de 250 ml en una atmósfera de nitrógeno. Mientras se agitaba, se calentó DMDO a 60°C y se añadieron 44,88 g (moles) de DEG-DVE a la mezcla de reacción durante un periodo de 50 minutos mientras la temperatura de la reacción se mantuvo a 60°C-70°C. La mezcla de reacción se calentó a 70°C durante 4 horas adicionales. Se añadieron dos partes de Vazo®67 (0,036 g cada una) a la mezcla de reacción a intervalos de 1,5 horas y se calentaron a 70°C durante 1,5 horas. El valor equivalente de mercaptano de la mezcla de reacción fue 890. Se añadió una parte adicional de Vazo®67 (0,036 g) y la mezcla de reacción se calentó durante otras 1,5 horas. Un valor equivalente de mercaptano de 893 indicó finalización de la reacción de DEG-DVE con DMDO. Se añadió AGE (1321 g, 0,116 moles, exceso estequiométrico del 2%) a 70° en una parte y una mezcla de reacción se calentó durante 2 horas. Se añadieron ocho partes de Vazo®67 (0,035 g cada una) a intervalos de 3 horas a 70°C y se continuó calentando durante otras 4 horas. En esta etapa, el valor equivalente de mercaptano de la mezcla de reacción fue de 28,642. Completando la reacción, se añadieron 4,8 g (0,042 moles, exceso estequiométrico del 38%) adicionales de AGE y la mezcla de reacción se añadió durante 1 hora a 70°C. Se añadieron dos partes de Vazo®67 (0,036 g cada una) a intervalos de 3 horas. Tras la adición de Vazo®67, la mezcla de reacción se calentó a 70°C durante 5 horas. La mezcla de reacción se desgasificó después a 70°C/533,29-666,61 pascales (4-5 mm de Hg) durante 2 horas proporcionando un politioéter provisto de un capuchón de epoxi líquido, ligeramente turbio que tiene un color amarillo tenue, una viscosidad de 26 poises y un valor equivalente de epoxi de 1,217. El rendimiento de la reacción fue de 120,0 g (100%).

La composición curable 1 se preparó combinando 12,5 partes en peso del politioéter provisto de un capuchón de epoxi del Ejemplo 1, 37,5 partes en peso de Epon 828, 28 a 29 partes en peso de Epi-Cure 3155, y 0,5 partes en peso de DMP 30. La composición curable 1 se curó a una temperatura de 20°C (68°F) durante una semana. Un resumen de las propiedades de la Composición 1 curada se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades de Composición 1 Curada.

Propiedad	Composición 1
Estado físico	Líquido ámbar transparente
Olor	ninguno
Color	3 máx.
Viscosidad a 25°C (poises)	5
Gravedad Específica	1,13
Valor Equivalente de Epoxi	530-650
Tg, DSC (°C)	-42,0 ± 1,0
Tiempo en Gel (minutos)	196
Compatibilidad con epoxi/ECA	Buena
HYC	ninguna
Resistencia Química: (Prueba de Manchas de 24 Horas)	
H ₂ SO ₄ al 10%	Excelente
Ácido Acético al 10%	Excelente
HCl al 10%	Excelente
HNO ₃ al 10%	Leve Amarilleamiento
NaOH al 10%	Excelente
Skydrol	Excelente
Xileno	Excelente
Dureza, lápiz	2H

(CONT)	
Resistencia a la Tracción	1125 pli
Elongación	2,07%

Cuando se curó, la Composición 1 curable presenta resistencia química excelente, incluyendo resistencia excelente a combustibles de aviación y aeroespaciales.

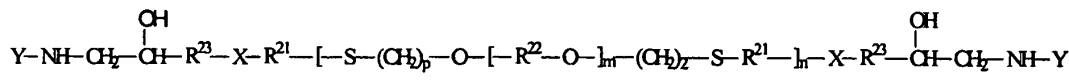
- 5 La viscosidad de la Composición 1 curable de 5 poises a una temperatura de 25°C es seis veces menos que la de los polisulfuros terminados en epoxi producidos usando epoclorohidrina. La viscosidad baja de los politioéteres provistos de capuchón de epoxi de la invención proporciona mayor latitud en producir formulaciones que las composiciones comparables preparadas con polisulfuros terminados en epoxi producidos usando epoclorohidrina. Otros atributos deseables incluyen una gravedad específica baja de 1,13, un peso equivalente de epoxi bajo desde 530 hasta 650 y los politioéteres son compatibles con aminas y otros compuestos de epoxi.

10 **Ejemplo 3: Síntesis de Politioéter Provisto de Capuchón de Amina (acc. a la invención)**

Un matraz de 4 cuellos de tres litros se cargó con 1703,46 (1,51 moles) del producto de Ejemplo 1 y 647,49 (3,02 moles) de Ethacure 300, una diamina de Huntsman Inc. Los contenidos se mezclaron en el vacío (1333,22 pascales (10 mm de Hg)) durante 0,25 horas. Se añadió Polycat 8 (0,47 g, 0,0037 moles) y la mezcla se calentó a 84-92°C durante 10 horas. El producto era marrón claro en color y tenía una viscosidad de 6 poises.

REIVINDICACIONES

1. Un polioéter provisto de un capuchón de amina/hidroxi que tiene la estructura:



5 en la que cada R^{21} denota independientemente un grupo n-alquileo C_{2-10} ; un grupo alquileo ramificado C_{2-6} ; un grupo alquilenoxi; un grupo cicloalquileo C_{6-8} ; un grupo alquilcicloalquileo C_{6-10} ; un grupo heterocíclico; o $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, en el que s es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 6, q es un número entero que tiene un valor que varía desde 1 hasta 5, r es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 10, R^3 es hidrógeno o metilo y X denota O, S, o $-NR_2-$, en el que R denota un grupo alquilo; cada R^{22} es independientemente un grupo de unión divalente; p es un número entero desde 2 hasta 6;

10

m es un número racional que tiene un valor que varía desde 0 hasta 50;

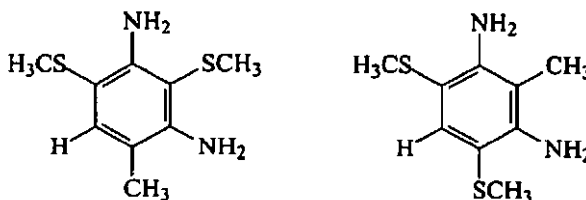
cada R^{23} es un grupo de unión divalente; n es un número entero de 1 a 60; y

al menos un Y es un grupo amina primaria que contiene un resto que comprende uno o más anillos aromáticos.

15

2. El polioéter provisto de un capuchón de amina/hidroxi de la reivindicación 1, en el que al menos un Y se deriva de un isómero de benceno-diamina-bis(metil)io)-.

3. El polioéter provisto de un capuchón de amina/hidroxi de la reivindicación 2, en el que el isómero de bencenodiamina-bis(metil)io)- comprende al menos una de las siguientes estructuras:



20

4. El polioéter provisto de un capuchón de amina/hidroxi de la reivindicación 1, en el que el polioéter es el producto de reacción de una amina con un polioéter provisto de un capuchón de epoxi que es el producto de reacción de un ditio, una diolefina y una olefina monoepoxi.