

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 204**

51 Int. Cl.:

C08K 9/08 (2006.01)

C08K 7/22 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

C08L 81/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2009** **E 09791376 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016** **EP 2313461**

54 Título: **Partículas de peso ligero y composiciones que las contienen**

30 Prioridad:

13.08.2008 US 190826

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

30.05.2016

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

72 Inventor/es:

ANDERSON, LAWRENCE, G. y
SZYMANSKI, CHESTER J.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 572 204 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

Partículas de peso ligero y composiciones que las contienen

Campo de la invención

5 La presente invención está dirigida a partículas, tales como micropartículas, y a composiciones, tales como composiciones de revestimiento y selladoras, que comprenden dichas partículas.

Antecedentes de la invención

10 Muchos artículos tienen superficies revestidas con uno o más revestimientos protectores y/o decorativos por cualquiera de entre una diversidad de razones. Los vehículos aeroespaciales constituyen una categoría ejemplar de dichos artículos. Diversos tipos de revestimientos, tales como imprimaciones y acabados, se aplican comúnmente a diversas superficies de vehículos aeroespaciales, tales como aeroplanos o helicópteros, así como a muchos otros tipos de artículos. Estos revestimientos desempeñan una diversidad de funciones protectoras y decorativas.

15 Además, muchos artículos tienen aberturas que pueden existir, por ejemplo, entre dos componentes del artículo. Frecuentemente se usa un sellador para sellar dichas aberturas y los vehículos aeroespaciales constituyen una categoría ejemplar de dichos artículos. Frecuentemente se usan selladores en la fabricación de aeronaves, entre otras cosas, para tanques de combustible integrados y cavidades para células de combustible. Tal como se apreciará, dichos selladores deben ser resistentes al aumento de volumen tras una exposición prolongada a los combustibles usados típicamente en dichos tanques. Otras propiedades deseables para dichos selladores incluyen alta resistencia a la tracción, flexibilidad a baja temperatura y liquidez a temperatura ambiente.

20 Recientemente, los fabricantes de aeronaves, en un esfuerzo por aumentar la economía en combustibles y el tiempo de vida de sus aeroplanos, han buscado formas para reducir el peso de las aeronaves. De hecho, se cree que incluso una ligera reducción en el peso, incluso tan pequeña como 4,53 kg (10 libras), puede ahorrar cientos de miles de dólares a lo largo de la vida útil de ciertas aeronaves.

25 Como resultado, los fabricantes de revestimientos y selladores han buscado incorporar cargas de peso ligero en sus formulaciones para reducir la densidad de algunos de sus productos. Sin embargo, un problema ha sido que solo puede añadirse una cantidad relativamente pequeña de dichas cargas a ciertas formulaciones, tales como formulaciones selladoras resistentes al combustible, sin impactar de manera dramáticamente negativa sobre ciertas propiedades. Un problema asociado con estas cargas de peso ligero es que pueden exhibir una resistencia química deficiente a disolventes orgánicos tales como combustibles a los cuales puede exponerse una composición cuando se aplican a ciertas partes de una aeronave. Como resultado, la incorporación de dichas cargas de peso ligero se ha limitado de manera que el peso específico de los selladores aeroespaciales, a modo de ejemplo, se ha reducido con éxito solamente desde el intervalo de 30 1,6 a 1,8 a un intervalo mínimo de aproximadamente 1,0 a 1,2 en virtud de la limitada inclusión de dichas cargas. Además de la resistencia al combustible, las cargas de peso ligero pueden tener también un impacto negativo sobre propiedades físicas deseables, tales como la resistencia a la tracción y/o el alargamiento.

35 Por lo tanto, sería deseable proporcionar cargas de peso ligero mejoradas adecuadas para su uso en diversas composiciones, tales como revestimientos y selladores incluyendo, pero sin limitarse a, composiciones aeroespaciales de revestimiento y selladoras. En particular, sería deseable proporcionar cargas de peso ligero que puedan incorporarse en una composición selladora aeroespacial en una cantidad suficiente para proporcionar un sellador que tenga un peso específico, por ejemplo, de 0,9 o menor, sin impactar de manera dramáticamente negativa al menos sobre las propiedades de resistencia a la tracción, alargamiento y resistencia al combustible del sellador. La presente invención se 40 ha desarrollado en vista de los deseos anteriores.

Sumario de la invención

45 En ciertos aspectos, la presente invención según la reivindicación 1 se refiere a partículas que comprenden una superficie exterior revestida con un revestimiento delgado que tiene un espesor de película de menos de 25 μm , en el que la partícula es ligera y tiene, antes de la deposición del revestimiento delgado, un peso específico no superior a 0,7, y en el que el revestimiento delgado comprende el producto de reacción de: (a) una resina aminoplástica; y (b) un compuesto que comprende grupos tiol.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a partículas que comprenden una superficie exterior revestida con un revestimiento delgado, en el que el revestimiento delgado comprende un polímero que contiene azufre que es el producto de reacción de una resina aminoplástica y un compuesto que comprende grupos tiol.

50 En otros aspectos adicionales, la presente invención se refiere a composiciones, tales como composiciones de revestimiento y selladoras. Estas composiciones de la presente invención comprenden: (1) un aglutinante formador de

película polimérica que comprende grupos funcionales reactivos; (2) opcionalmente, un agente reticulante que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del aglutinante formador de película polimérica; y (3) partículas dispersas en el aglutinante, en el que las partículas comprenden una superficie exterior revestida con un revestimiento delgado que comprende un polímero que comprende grupos funcionales reactivos que son reactivos con los grupos funcionales de (1) y/o (2).

En otros aspectos adicionales, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden: (a) un aglutinante polimérico que contiene azufre; y (b) partículas de peso ligero dispersadas en el aglutinante. Estas composiciones tienen un peso específico menor de 1,0, tal como no mayor de 0,9 o, en algunos casos, no mayor de 0,85 g/cm³. Además, estas composiciones, cuando se aplican a un sustrato y se curan, resultan en una composición curada, tal como un sellador curado, que tiene: (i) un aumento de volumen porcentual no mayor del 40%, en algunos casos no mayor del 25%, en algunos casos no mayor del 20%, después de la inmersión durante una semana a 60°C (140°F) y a presión ambiente en el fluido de referencia para motores a reacción (JRF) tipo 1; (ii) un alargamiento de al menos el 80% cuando se mide tal como se describe en AMS 3269a; y (iii) una resistencia a la tracción de al menos 2.000 mega Pascales cuando se mide según AS 5127/la 7.7.

La presente invención está dirigida además a vehículos aeroespaciales que tienen una abertura al menos parcialmente sellada con un sellador depositado desde una composición selladora de la presente invención, así como a los procedimientos relacionados.

Breve descripción del dibujo

Las Figuras 1a y 1b ilustran partículas según ciertas realizaciones de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

Tal como se indica, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a partículas, tales como micropartículas y/o nanopartículas. Tal como se usa en la presente memoria, el término "micropartícula" se refiere a pequeñas partículas con un diámetro incluido esencialmente en el rango micrométrico, es decir, 1 micrómetro o mayor. Tal como se usa en la presente memoria, el término "nanopartícula" se refiere a partículas más pequeñas con un diámetro incluido esencialmente en el rango nanométrico, es decir, menor de 1 micrómetro, tal como de 0,1 a 500 nanómetros, de 0,1 a 300 nanómetros, de 0,1 a 100 nanómetros o, en algunos casos, de 0,1 a 50 nanómetros. Tal como se usa en la presente memoria, el término general partículas abarca tanto micropartículas como nanopartículas.

La forma (o morfología) de las partículas puede variar. Por ejemplo, pueden usarse morfologías generalmente esféricas (tales como perlas sólidas, microperlas o esferas huecas), así como partículas que son cúbicas, laminares o aciculares (alargadas o fibrosas). Adicionalmente, las partículas pueden tener una estructura interna que es hueca, porosa o sin vacíos, o una combinación de cualquiera de las anteriores, por ejemplo, un centro hueco con paredes porosas o sólidas. Para mayor información acerca de las características de partícula adecuadas, véase H. Katz et al., (Ed.) Handbook of Fillers and Plastics (Manual de cargas y plásticos) (1987) en las páginas 9-10.

Las partículas ejemplares, pero no limitadas, que son adecuadas para su uso en la presente invención se describen en la publicación de solicitud de patente US N° 2006/0252881 A1 en los párrafos [0028] a [0055], cuya parte citada se incorpora a la presente memoria por referencia.

Las partículas de la presente invención son partículas de peso ligero. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "peso ligero", cuando se usa con referencia a una partícula de la presente invención, significa que la partícula, previo a la deposición de un revestimiento delgado tal como se describe en la presente memoria, tiene un peso específico no mayor de 0,7, en algunos casos no mayor de 0,25 o no mayor de 0,1. Las partículas de peso ligero adecuadas de la presente invención se incluyen frecuentemente dentro de dos categorías: microesferas y partículas amorfas. El peso específico de las microesferas varía frecuentemente de 0,1 a 0,7 e incluyen, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliacrilatos y poliolefinas y microesferas de sílice que tienen tamaños de partícula que varían de 5 a 100 micrómetros y una gravedad específica de 0,25 (ECCOSPHERES®, W.R. Grace & Co.). Otros ejemplos incluyen microesferas de alúmina/sílice que tienen tamaños de partícula en el intervalo de 5 a 300 micrómetros y un peso específico de 0,7 (FILLITE®, Pluess-Stauffer International), microesferas de silicato de aluminio que tienen un peso específico de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,7 (Z-LIGHT®) y microesferas de copolímero de polivinilideno revestidas con carbonato de calcio que tienen un peso específico de 0,13 (DUALITE 6001 AE®, Pierce & Stevens Corp.).

En ciertas realizaciones de la presente invención, las partículas comprenden cápsulas térmicamente expansibles. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "cápsula térmicamente expansible" se refiere a una pequeña carcasa hueca que comprende un material volátil que se expande a una temperatura predeterminada. En ciertas realizaciones, dichas cápsulas térmicamente expansibles tienen un tamaño de partícula inicial promedio de 5 a 70 µm, en algunos casos de 10 a 24 µm, y todavía en otros casos de 10 a 17 µm. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "tamaño de partícula inicial promedio" se refiere al tamaño de partícula promedio de las cápsulas antes de cualquier

expansión.

En ciertas realizaciones, la cápsula térmicamente expansible comprende un hidrocarburo volátil posicionado dentro de una pared de resina, tal como una resina termoplástica. Los ejemplos de hidrocarburos adecuados para su uso en dichas cápsulas son, sin limitación, cloruro de metilo, bromuro de metilo, tricloroetano, dicloroetano, n-butano, n-heptano, n-propano, n-hexano, n-pentano, isobutano, isopentano, iso-octano, neopentano, éter de petróleo, e hidrocarburos alifáticos que contienen flúor, tales como Freon, o una mezcla de los mismos.

Los ejemplos de materiales que son adecuados para formar la pared de la cápsula térmicamente expansible son, sin limitación, polímeros de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, estireno, policarbonato, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y acetato de vinilo, copolímeros de estos monómeros y mezclas de los polímeros de los copolímeros. Si se desea, puede usarse un agente reticulante.

Las cápsulas térmicamente expansibles para su uso en la presente invención están disponibles comercialmente en varias empresas, cuyos ejemplos específicos incluyen Ucar and Phenolic Microballoons (esferas fenólicas) de Union Carbide Corporation, Eccospheres (esferas epóxicas) de Emerson & Cuming Company, Eccospheres VF-O (esferas de urea) de Emerson & Cuming Company, Saran Microspheres de Dow Chemical Company, Expancel de AKZO NOBEL y Matsumoto Microspheres (esferas Saran) de Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd, Dylite Expandable Polystyrene de Arco Polymers Inc., y Expandable Polystyrene Beads (esferas de poliestireno) de BASF-Wyandotte y SX863(P) (esferas estireno-acrílicas reticuladas) de JSR Corporation.

Tal como se ha indicado anteriormente, las partículas de la presente invención comprenden una superficie exterior que tiene un revestimiento delgado depositado sobre las mismas. Ahora con referencia a las Figs. 1a y 1b, se representan ciertas realizaciones de las partículas de la presente invención. Como es evidente, en cada caso, la partícula 10 comprende una superficie 20 exterior sobre la cual se deposita una película 30 delgada. En ciertas realizaciones, tal como se representa en la Fig. 1a, la superficie exterior de la partícula es simplemente la parte exterior de una partícula sólida, es decir, no hueca. En otras realizaciones, tal como se representa en la Fig. 1b, la superficie exterior es la superficie externa de una pared 25 delgada, tal como es el caso con una partícula hueca que puede comprender o no un líquido volátil en la misma.

En la presente invención, un revestimiento delgado cubre al menos una parte de la superficie exterior de la partícula. En ciertas realizaciones, el revestimiento es un revestimiento sustancialmente continuo que cubre del 70 al 100, del 80 al 100, del 90 al 100 o el 100 por ciento del área total de superficie de la partícula. En ciertas realizaciones, el revestimiento delgado tiene un espesor de película menor de 25, 20, 15 o 5 micrómetros. En ciertas realizaciones, el revestimiento delgado tiene un espesor de película de al menos 0,1 nanómetros, tal como de al menos 10 nanómetros, o al menos 100 nanómetros o, en algunos casos, de al menos 500 nanómetros.

Las partículas de la presente invención son distintas de aquellas situaciones en las que las partículas están encapsuladas simplemente a través de una red polimérica, tal como es el caso en donde las partículas se dispersan en un aglutinante formador de película. En la presente invención, se deposita una película delgada sobre la superficie exterior de una partícula discreta individual. A continuación, estas partículas revestidas resultantes pueden ser dispersadas posteriormente en un aglutinante formador de película, resultando de esta manera en la dispersión de las partículas revestidas a través de una red polimérica.

Tal como se ha indicado, una superficie exterior de la partícula es revestida con un revestimiento delgado que comprende: (1) una resina aminoplástica; y (2) un compuesto que comprende grupos tiol.

El revestimiento delgado presente sobre la superficie exterior de la partícula comprende un polímero que contiene azufre. Tal como se usa en la presente memoria, el término "polímero" incluye oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros, y el prefijo "poli" se refiere a dos o más. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "polímero que contiene azufre" se refiere a cualquier polímero que tiene al menos un átomo de azufre incluyendo, pero sin limitarse a, tioles poliméricos, politioles, tioéteres, politioéteres y polisulfuros. Un "tiol", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto que comprende un grupo tiol o mercaptano, es decir, un grupo "SH", ya sea como el único grupo funcional o en combinación con otros grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, como es el caso, por ejemplo, con los tioglicerolos. Un "politio" se refiere a un compuesto que tiene más de un grupo SH, tal como un ditiol o un tiol de funcionalidad superior. Dichos grupos son típicamente terminales y/o pendientes de manera que tienen un hidrógeno activo que es reactivo con otros grupos funcionales. Un "tioéter" o "politioéter" se refiere a un compuesto que contiene uno o más átomos de azufre, respectivamente, tal como dentro de la cadena principal de un polímero, que no contienen un grupo hidrógeno activo; es decir, están unidos en cualquiera de sus lados a otro átomo de azufre, un átomo de carbono o similar. Tal como se usa en la presente memoria, el término "polisulfuro" se refiere a cualquier compuesto que comprende un enlace de azufre-azufre (-S-S-). Un "politio" puede comprender tanto un azufre terminal y/o pendiente (-SH) como un átomo de azufre no reactivo (-S- o (-S-S-)). De esta manera, un "politio" es frecuentemente también un "politioéter" y/o un "polisulfuro". Los politioles adecuados incluyen, por ejemplo, los divulgados en la patente US N° 7.009.032, incorporada

por referencia a la presente memoria.

En ciertas realizaciones de las partículas de la presente invención, el revestimiento delgado depositado sobre la superficie exterior de la partícula comprende un polímero que contiene azufre que es el producto de reacción de una resina aminoplástica y un politiol.

5 Las resinas aminoplásticas adecuadas para su uso en la preparación de las partículas de la presente invención incluyen aquellas que son o se derivan de al menos uno de entre glicoluril, aminotriazina y benzoguanamina. Dichos compuestos incluyen, por ejemplo, derivados alcoxialquilo de melanina, glicoluril, benzoguanamina, acetoguanamina, formoguanamina, espiroguanamina y similares.

10 Las resinas aminoplásticas se basan en los productos de condensación de formaldehído, con una sustancia portadora de un grupo amino o amido. Los productos de condensación obtenidos a partir de la reacción de alcoholes y formaldehído con melanina, urea o benzoguanamina son los más comunes. Sin embargo, pueden emplearse también los productos de condensación de otras aminas y amidas, por ejemplo, condensados de aldehído de triazinas, diazinas, triazoles, guanadinas, guanaminas y derivados alquil y aril sustituidos de dichos compuestos incluyendo ureas alquil y aril sustituidas y melaninas alquil y aril sustituidas. Algunos ejemplos de dichos compuestos son N,N'-dimetil urea, benzourea, dicianidamida, formaguanamina, acetoguanamina, glicoluril, amelina, 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina, 6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triazina, 3,5-diaminotriazol, triaminopirimidina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina y 3,4,6- tris(etilamino)-1,3,5-triazina.

Aunque el aldehído empleado es frecuentemente formaldehído, pueden prepararse otros productos de condensación similares a partir de otros aldehídos tales como acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural y glioxal.

20 Las resinas aminoplásticas pueden contener metilol u otros grupos alquilol y, en la mayoría de los casos, al menos una parte de estos grupos alquilol se eterifican mediante una reacción con un alcohol. Puede emplearse cualquier alcohol monohídrico para este propósito, incluyendo alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol y otros, así como alcohol bencílico y otros alcoholes aromáticos, alcoholes cíclicos tales como ciclohexanol, monoéteres de glicoles y alcoholes sustituidos con halógeno u otros sustituidos tales como 3- cloropropanol y butoxietanol. Las resinas aminoplásticas empleadas comúnmente incluyen aquellas sustancialmente alquiladas con metanol o butanol.

30 En ciertas realizaciones de la presente invención, la resina aminoplástica comprende resinas aminoplásticas inferiores de imino altamente alquiladas que tienen un grado de polimerización ("DP") menor de 3,75, frecuentemente menor a 3,0 y, en algunos casos, menor de 2,0. Generalmente, el grado de polimerización promedio en número se define como el número promedio de unidades estructurales por cadena polimérica (véase George Odian, Principles of Polymerization, John Wiley & Sons (1991)). Para los propósitos de la presente invención, por ejemplo, un DP de 1,0 indicaría una estructura de triazina completamente monomérica, mientras que un DP de 2,0 indica dos anillos de triazina unidos por un puente de metileno o metileno-oxi. Debería entenderse que los valores DP indicados en la presente memoria y en las reivindicaciones representan valores DP promedio según se determinan por los datos de cromatografía de penetración en gel.

40 Los ejemplos no limitativos de compuestos de aminotriazina adecuados incluyen aminotriazinas de alcoxialquilo, tales como resina de (metoximetil) melanina-formaldehído, por ejemplo, RESIMENE® CE-7103, 745 y 747, disponible comercialmente de Solutia Inc., y CYMEL® 300, 303; resina de benzoguanimina-formaldehído etilada-metilada, por ejemplo CYMEL® 1123; resina de melanina-formaldehído etilada-metilada, por ejemplo, CYMEL® 1116; y resina de melanina-formaldehído metilada-butilada, por ejemplo, CYMEL® 202, 235, 238, 254, 272, 1135, 1133, 1168, disponible comercialmente en Cytec Industries Inc., y RESIMENE® 755, 757 disponible comercialmente en Solutia Inc.

45 Tal como se ha indicado, según ciertas realizaciones de la presente invención, un aminoplasto se hace reaccionar con un compuesto que comprende grupos tiol reactivos para formar la película de pared delgada que se deposita sobre la superficie exterior de las partículas de la presente invención. Tal como se apreciará, dichos grupos son reactivos con los grupos alquilo presentes en la resina aminoplástica. En ciertas realizaciones, se emplea un politiol. En estas realizaciones, las cantidades relativas de los reactivos pueden seleccionarse de manera que resulte en un polímero amino funcional que contiene azufre o un polímero tiol funcional que contiene azufre, tal como un polisulfuro o politioéter tiol funcional. Como resultado, en ciertas realizaciones, por ejemplo, (>n) moles de un politiol, tal como un ditiol que tiene la estructura (I):



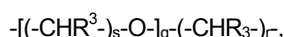
50 o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la estructura (I), se hacen reaccionar con (n) moles de un aminoplasto para proporcionar un polímero tío funcional que contiene azufre como el revestimiento delgado sobre las partículas de la presente invención.

En ciertas realizaciones, dichos ditioles incluyen aquellos compuestos en los que R^1 es un grupo n-alquileo C_{2-6} , es decir,

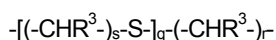
1,2-etanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 1,5-pentanoditiol o 1,6-hexanoditiol.

Otros ditioles adecuados incluyen aquellos compuestos en los que R¹ es un grupo alquileo C₃₋₆ ramificado que tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos metilo o etilo. Los compuestos adecuados en los que R¹ en la estructura (I) es un grupo alquileo ramificado que incluye 1,2-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol y 1,3-ditio-3-metilbutano. Otros ditioles útiles incluyen aquellos en los que R¹ es un grupo cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, por ejemplo, dipentenodimercaptano y etilciclohexiditiol (ECHDT).

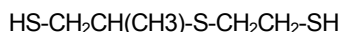
Los ditioles adecuados adicionales incluyen uno o más sustituyentes de heteroátomo en la cadena principal de carbono, es decir, ditioles en los que X (descrito más adelante) es un heteroátomo tal como O, S u otro radical de heteroátomo divalente; un grupo amina secundario o terciario, es decir, -NR-, en el que R es hidrógeno o metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En ciertas realizaciones, X es O o S y R¹ en la estructura (I) es:



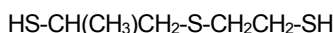
O



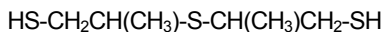
en las que R³ es hidrógeno o un alquilo, tal como un grupo metilo, s es un entero que tiene un valor que varía de 2 a 6, q es un entero que tiene un valor que varía de 1 a 5, y r es un entero que tiene un valor que varía de 2 a 10. En ciertas realizaciones, los índices s y r son iguales y, en algunos casos, ambos tienen el valor 2. Los ditioles ejemplares de este tipo incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (s, r=2, q=1, X=S, R³=H); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (s, q, r=2, X=O, R³=H); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (s, r=2, q=1, X=O, R³=H). También es posible emplear ditioles que incluyen tanto sustituyentes de heteroátomo en la cadena principal de carbono como grupos alquilo pendientes, tales como metilo. Tales compuestos incluyen DMDS metil sustituido, tal como:



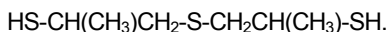
y



y DMDS dimetil sustituido, tal como:

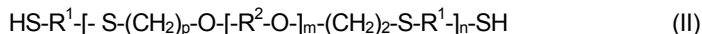


y



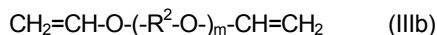
Si se desea, pueden emplearse también dos o más ditioles diferentes de la estructura (I).

En ciertas realizaciones, el politiol que se hace reaccionar con el aminoplasto comprende un politiol polimérico, tal como un polisulfuro o politioéter tiol funcional. En ciertas realizaciones, el politiol comprende un politioéter terminado en tiol tal como, por ejemplo, aquellos que tienen la estructura (II) siguiente:



en la que R¹ en la estructura (II) denota un grupo n-alquileo C₂₋₁₀ tal como un grupo n-alquileo C₂₋₆; un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, tal como un grupo alquileo C₃₋₆ ramificado que tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo; un grupo alquilenoxi; un grupo cicloalquileo C₆₋₈; un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀; un grupo heterocíclico; o $-\text{[(CHR}^3\text{-)}_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3\text{-)}_r\text{-}$, en la que s es un entero que tiene un valor que varía de 2 a 6, q es un entero que tiene un valor que varía de 1 a 5, r es un entero que tiene un valor que varía de 2 a 10, R³ es hidrógeno o metilo, y X denota O, S o -NR-, en la que R denota un grupo alquilo; cada R² en la estructura (II) denota metileno; un grupo n-alquileo C₂₋₁₀ tal como un grupo n-alquileo C₂₋₆; un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado tal como un grupo alquileo C₃₋₆ ramificado; un grupo cicloalquileo C₆₋₈; un alquilocicloalquileo C₆₋₁₄ tal como un alquilocicloalquileo C₆₋₁₀; un grupo heterocíclico o $-\text{[(CHR}^3\text{-)}_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3\text{-)}_r\text{-}$; en la que R³, s, q, r y X son tal como se ha definido anteriormente; m es un número racional que tiene un valor que varía de 0 a 50 tal como de 0 a 10 o de 1 a 10; n es un entero que tiene un valor que varía de 1 a 60; y p es un entero que tiene un valor que varía de 2 a 6.

Pueden prepararse politioéteres adecuados mediante una serie de procedimientos. En ciertas realizaciones, (>n) moles de un compuesto que tiene la estructura (I) descrita anteriormente o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la estructura (I), se hacen reaccionar con (n) moles de un compuesto que tiene la estructura (IIIa) y/o (IIIb) en presencia de un catalizador:



En la fórmula (IIIa), R es un radical de hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, en el que el radical de hidrocarburo no incluye un grupo funcional reactivo con -SH, tal como grupos epoxi y los grupos etilénicamente insaturados.

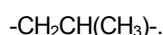
Los compuestos de la fórmula (IIIa) son vinil éteres. Los ejemplos específicos de vinil éteres adecuados incluyen, sin limitación, etil vinil éter, propil vinil éter, butil vinil éter, isobutil vinil éter, dodecil vinil éter, octadecil vinil éter, etilenglicol monovinil éter, butanodiol monovinil éter, etilenglicol butil vinil éter, trietilenglicol metil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter, ciclohexil vinil éter, tert-butil vinil éter, tert-amil vinil éter, dietilenglicol monovinil éter, hexanodiol monovinil éter, aminopropil vinil éter y 2-dietilaminoetil vinil éter.

En la fórmula (IIIb), m es un número racional que tiene un valor que varía de 0 a 50, tal como de 0 a 10 o de 1 a 10, y R^2 se define como en la estructura (II).

Los compuestos de la estructura (IIIb) son divinil éteres. Puede usarse el propio divinil éter ($m=0$). Otros divinil éteres adecuados incluyen aquellos compuestos que tienen al menos un grupo oxialquileo, tal como de 1 a 4 grupos oxialquileo (es decir, aquellos compuestos en los que m es un entero de 1 a 4). En ciertas realizaciones, m es un entero de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de divinil éter comercialmente disponibles en la producción de politioéteres adecuados. Dichas mezclas se caracterizan por un valor promedio no-integral para el número de unidades alcoxi por molécula. De esta manera, m en la estructura (IIIb) puede tomar también valores racionales no integrales entre 0 y 50, tal como entre 1 y 10 o, en algunos casos, entre 1 y 4, tal como entre 2 y 4.

Los divinil éteres ejemplares incluyen aquellos compuestos en los que R^2 en la estructura (IIIb) es n-alquileo C_{2-6} o alquileo C_{2-6} ramificado, tal como etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R^2 =etileno, $m=1$); butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R^2 butileno, $m=1$); hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R^2 =hexileno, $m=1$); dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R^2 =etileno, $m=2$); trietilenglicol divinil éter (R^2 =etileno, $m=3$); y tetraetilenglicol divinil éter (R^2 =etileno, $m=4$) y politetrahidrofuril divinil éter. En ciertas realizaciones, el monómero de polivinil éter puede comprender además uno o más grupos colgantes seleccionados de entre grupos alquileo, grupos hidroxilo, grupos alquenoxi y grupos camina. Las mezclas útiles de divinil éter incluyen mezclas tipo "PLURIOL®" tales como el divinil éter PLURIOL® E-200 (disponible comercialmente en BASF), para el que R^2 =etilo y $m=3,8$, así como mezclas poliméricas de "DPE" tales como DPE-2 y DPE-3 (disponibles comercialmente en International Specialty Products, Wayne NJ).

Los divinil éteres útiles en los que R^2 en la estructura (IIIb) es alquileo C_{2-6} ramificado pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto polihidroxi con acetileno. Los compuestos ejemplares de este tipo incluyen compuestos en los que R^2 es un grupo metileno alquil sustituido tal como $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ o un etileno alquil sustituido tal como



Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en los que R^2 en la estructura (IIIb) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialquileo, que en algunos casos tiene un promedio de aproximadamente 3 unidades de monómero.

En algunos casos, pueden usarse monómeros de trivinil éter, tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de vinil éter tetrafuncionales tales como pentaeritritol tetravinil éter; y sus mezclas.

La reacción entre los compuestos de las estructuras (I) y (IIIa) y/o (IIIb) es catalizada a veces por un catalizador de radical libre. Los catalizadores de radical libre adecuados incluyen compuestos azo, por ejemplo, compuestos azobisnitrilo tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y generadores de radical libre similares. La reacción puede efectuarse también mediante irradiación con luz ultravioleta con o sin el uso de un fotosensibilizador, tal como benzofenona.

Las partículas de la presente invención pueden prepararse mediante cualquier técnica adecuada incluyendo, por ejemplo, las descritas en los Ejemplos. En ciertas realizaciones, las partículas se obtienen preparando una dispersión acuosa calentada, por ejemplo, a una temperatura de 50 a 80°C. Después de un período de espera, el compuesto reactivo con la resina aminoplástica, tal como un politiol, puede ser añadido a continuación a la dispersión acuosa. El catalizador en esta técnica no está particularmente limitado y puede incluir, por ejemplo, ácidos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido p-tolueno sulfónico, ácido nítrico y similares, o sales inorgánicas que muestran acidez en solución acuosa tales como sulfato de aluminio, alum (sulfato de amonio aluminio) etc.

Las partículas con superficie exterior revestida formadas de esta manera pueden separarse mediante filtración centrífuga o de vacío y la masa húmeda obtenida puede ser tratada a continuación, si es necesario, con un flujo de aire caliente, por ejemplo, para obtener un producto seco.

Tal como se ha indicado anteriormente, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a composiciones, tales como composiciones resistentes al combustible, que comprenden las partículas indicadas anteriormente que comprenden una superficie exterior revestida con un revestimiento delgado. En ciertas realizaciones, por ejemplo, la presente invención se refiere a composiciones selladoras, tales como las composiciones selladoras resistentes al combustible, que comprenden las partículas de peso ligero indicadas anteriormente que comprenden una superficie exterior revestida con un revestimiento delgado. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "composición selladora" se refiere a una composición que es capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir a las condiciones atmosféricas, tales como la humedad y la temperatura, y de bloquear al menos parcialmente la transmisión de materiales tales como agua, combustible y otros líquidos y gases. En ciertas realizaciones, las composiciones selladoras de la presente invención son útiles, por ejemplo, como selladores aeroespaciales y revestimientos para tanques de combustible.

En ciertas realizaciones, las partículas de peso ligero descritas en la presente memoria están presentes en las composiciones de la presente invención en una cantidad de al menos el 0,1 por ciento en peso, tal como al menos el 1 por ciento en peso, en base al peso total de la composición. En ciertas realizaciones, las partículas de peso ligero están presentes en las composiciones de revestimiento de la presente invención en una cantidad no mayor al 40 por ciento en peso, tal como no mayor del 20 por ciento en peso, el 10 por ciento en peso o, en algunos casos, no mayor del 5 por ciento en peso, en base al peso total de la composición. La cantidad de las partículas de peso ligero en la composición puede variar entre cualquier combinación de los valores citados, incluidos los valores citados.

Las composiciones, tales como las composiciones selladoras, en ciertas realizaciones, comprenden una carga que comprende las partículas descritas anteriormente y un aglutinante polimérico resistente al combustible que contiene azufre. Tal como se usa en la presente memoria, el término "aglutinante" se refiere a un material continuo en el que se dispersan las partículas de la presente invención. Los materiales aglutinantes adecuados para su uso en las composiciones selladoras de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, (1) polímeros poliformales de polisulfuro tales como los descritos en la patente US N° 2.466.963; (2) polímeros de politioéter que contienen cadena lateral de alquilo, tales como los descritos en la patente US N° 4.366.307; (3) politioéteres que no tienen oxígeno en la cadena principal polimérica tal como se describen en la patente US N° 4.609.762; (4) politioéteres según la estructura (II) descrita anteriormente, tal como se describe en las patentes US Nos. 5.912.319 y 6.172.179; (5) politioéteres con extremos protegidos con epoxi tal como se describe en la publicación de solicitud de patente US 2005/0010003; (6) politioéteres terminados en vinilo tal como se describe en la publicación de solicitud de patente US 2006/0270796; (7) tioéteres que son el producto de reacción de reactivos que comprenden: (a) un compuesto orgánico alfa, omega dihalo, (b) un hidrosulfuro de metal y (c) un hidróxido de metal, tal como se describe en la solicitud de patente US N° de serie 12/108.782; y (8) politioéter-poliuretanos isocianato funcionales y/o poliuretanos y/o politioéteres amina/hidroxi funcionales, tal como se describe en la solicitud de patente US N° de serie 11/772.840.

En ciertas realizaciones, las composiciones selladoras de la presente invención comprenden también un agente de cura, es decir, agente reticulante, que comprende al menos uno o más de los siguientes: poliolefinas, poliacrilatos, óxidos de metal y poliepóxidos, que son co-reactivos con los grupos funcionales reactivos del aglutinante polimérico que contiene azufre. Los agentes de curado ejemplares específicos incluyen diepóxido de hidantoína, diglicidil éter de bisfenol-A tal como EPON 828 (Resolution Performance Products, LLC), diglicidil éter de bisfenol-F, epóxidos tipo Novolac tales como DEN-40® (Dow Plastics), resinas fenólicas epoxidadas insaturadas, resinas epóxicas basadas en ácido de dimero, ésteres de poliol acrílicos y metacrílicos y triilicianurato (TAC).

Dependiendo de la naturaleza del aglutinante polimérico que contiene azufre usado en las composiciones selladoras de la presente invención, la composición, en ciertas realizaciones, puede comprender del 90 por ciento al 150 por ciento, tal como del 95 por ciento al 125 por ciento, de la cantidad estequiométrica del agente o los agentes de curado seleccionados en base a los equivalentes -SH.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la invención comprenden al menos una carga, además de las partículas de la presente invención. Las cargas pueden añadirse a las composiciones de la invención para impartir propiedades físicas deseables tales como, por ejemplo, para incrementar la resistencia al impacto, para controlar la viscosidad o para modificar las propiedades eléctricas. Las cargas útiles en las composiciones curables de la invención para aplicaciones en aviación y aeroespaciales incluyen aquellas usadas comúnmente en la técnica, tales como negro de carbono, carbonato de calcio, sílice y polvos poliméricos. Las cargas ejemplares incluyen sílice precipitada hidrófoba D-13 Sipernat® (Degussa), carbonato de calcio precipitado Winnofil® SPM (Solvay Chemicals), Cabosil® TS-270 (Cabot Corporation), dióxido de titanio (DuPont), hidróxido de aluminio y polvo de poliamida ultrafino Orgasol® 1002 D Nat 1 (Atofina Chemicals).

En ciertas realizaciones, las composiciones de la invención comprenden al menos un aditivo seleccionado de entre los siguientes: plastificadores, colorantes, aceleradores de curado, tensioactivos, promotores de adhesión, agentes tixotrópicos, retardadores de llama y agentes de enmascaramiento.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la invención comprenden al menos un plastificador. En ciertas

realizaciones, el plastificador comprende al menos uno de los siguientes: ésteres de ftalato, parafinas cloradas y terfenilos hidrogenados. Los ejemplos de plastificadores útiles incluyen polifenil modificado HB-40® (Solutia, Inc.) y aceite de madera (Campbell & Co.). En ciertas realizaciones, el plastificador comprende del 1% en peso al 40% en peso del peso total de la composición. En otras realizaciones, el plastificador comprende del 1% en peso al 8% en peso del peso total de la composición.

En otras realizaciones, tal como cuando la composición comprende agentes de curado epóxicos, las composiciones de la invención incluyen al menos un acelerador o catalizador de curado. En ciertas realizaciones, el acelerador de curado comprende al menos uno de los siguientes catalizadores de amina orgánicos: trietilamina (TEA), 1,8-diazabicyclo(5.4.0:undec-7-eno (DBU), 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (DMP-30), 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), pasta de carbamato (PRC-DeSoto International) y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) (Air Products). En ciertas realizaciones, el catalizador puede ser, por ejemplo, titanato TBT (DuPont).

En ciertas realizaciones, las composiciones de la invención comprenden uno o más promotores de adhesión y agentes de acoplamiento. Los promotores de adhesión y los agentes de acoplamiento pueden mejorar la adhesión de los componentes poliméricos de la composición a aditivos en partículas, tales como las partículas de la presente invención, así como a superficies de sustrato. Los ejemplos de promotores de adhesión incluyen fenólicos tales como resina fenólica Methylon 75108 (Occidental Chemical Corp.), y organosilanos que comprenden funcionalidades de epoxi, mercapto o amino tales como Silquest A-187® (8-glicidoxipropil trimetoxisilano) y Silquest A-1100® (8-aminopropilmetoxisilano) (OSi Specialties). Otros promotores de adhesión útiles incluyen titanatos orgánicos tales como, por ejemplo, Tyzor® tetra n-butil titanato (TBT) (Dupont), silano hidrolizado (PRC-DeSoto International) y preparado fenólico (PRC-DeSoto International).

En ciertas realizaciones, las composiciones de la invención comprenden al menos un agente tixotrópico. Un agente tixotrópico puede estabilizar la viscosidad de la composición en respuesta al esfuerzo cortante. En ciertas realizaciones, el agente tixotrópico comprende al menos uno de entre sílice vaporizada y negro de carbono.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la invención comprenden al menos un retardador de llama. Un retardador de llama reduce la combustibilidad de la composición curada.

En todavía otras realizaciones, las composiciones de la invención incluyen al menos un agente de enmascaramiento tal como fragancia de pino u otros aromas, que son útiles para cubrir cualquier olor indeseable de bajo nivel de la composición curable.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la invención comprenden además al menos un disolvente orgánico volátil, tal como alcohol isopropílico. El disolvente orgánico puede incluirse para reducir la viscosidad de la composición curable durante su aplicación y se evapora después de la aplicación.

En ciertas realizaciones, la composición de la presente invención comprende un colorante. Tal como se usa en la presente memoria, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante puede añadirse al revestimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Puede usarse un solo colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los revestimientos de la presente invención.

Los colorantes ejemplares incluyen pigmentos, colorantes y tintas, tales como los usados en la industria de pinturas y/o listados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como composiciones de efecto especial. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero puede que puede humedecerse bajo las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden incorporarse en los revestimientos mediante el uso de un vehículo de trituración, tal como un vehículo de trituración acrílico, cuyo uso será familiar para una persona con conocimientos en la materia.

Los pigmentos y/o composiciones de pigmento ejemplares incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de carbazol dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lacas), benzimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrolo, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de dicetopirrol pirrolo ("rojo DPPBO", dióxido de titanio, negro de carbono y sus mezclas. Los términos "pigmento" y "carga de color" pueden usarse de manera intercambiable.

Los colorantes ejemplares incluyen, pero no se limitan a, aquellos basados en disolvente y/o acuosos tales como verde o azul ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Las tintas ejemplares incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersados en vehículos basados en agua o mezclables en agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible comercialmente en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponible comercialmente en la división Accurate Dispersions de Eastman

Chemical Inc.

Tal como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes en nanopartículas altamente dispersas y/o partículas de colorante que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseables. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula menor de 150 nm, tal como menor de 70 nm o menor de 30 nm. Las nanopartículas pueden producirse triturando una provisión de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de trituración que tienen un tamaño de partícula menor de 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas ejemplares y los procedimientos para producir las se identifican en la patente US N° 6.875.800 B2, que se incorpora a la presente memoria por referencia. Las dispersiones de nanopartículas pueden producirse también mediante cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y atrición química (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de las nanopartículas dentro del revestimiento, puede usarse una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Tal como se usa en la presente memoria, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Las dispersiones ejemplares de nanopartículas revestidas con resina y los procedimientos para fabricarlas se identifican en la publicación de solicitud de patente US 2005-0287348 A1, presentada el 24 de Junio de 2004, la solicitud provisional US N° 60/482.167, presentada el 24 de Junio de 2003 y la solicitud de patente US N° de Serie 11/337.062, presentada el 20 de Enero de 2006, que se incorporan también a la presente memoria por referencia.

Las composiciones de efecto especial ejemplares que pueden usarse en las composiciones de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, nacarado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efecto especial adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles tales como opacidad o textura. En una realización no limitativa, las composiciones de efecto especial pueden producir un cambio de color, de manera que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se observa en diferentes ángulos. Las composiciones de efecto de color ejemplares se identifican en la patente US N° 6.894.086, incorporada a la presente por referencia. Las composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento transparente de cristal líquido, un revestimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia resulta de la diferencia de índice refractivo dentro del material y no es debida a la diferencia de índice refractivo entre la superficie del material y el aire.

En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para impartir el efecto visual y/o de color deseados. El colorante puede comprender del 1 al 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como del 3 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso, con el porcentaje en peso basado en el peso total de las composiciones.

Las composiciones de la presente invención pueden aplicarse a cualquiera de entre una diversidad de sustratos. Los sustratos comunes a los que se aplican las composiciones de la presente invención pueden incluir titanio, acero inoxidable, aluminio, anodizados, imprimados, sus formas con revestimiento orgánico y con revestimiento de cromato, epoxi, uretano, grafito, compuestos de fibra de vidrio, KEVLAR®, acrílicos y policarbonatos.

Las composiciones de la presente invención pueden aplicarse directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una sub-capa mediante cualquier procedimiento de revestimiento adecuado conocido por la persona con conocimientos ordinarios en la materia, por ejemplo, mediante revestimiento por inmersión, revestimiento directo por rodillos, revestimiento inverso por rodillos, revestimiento de cortina, revestimiento por pulverización, revestimiento por cepillo, revestimiento por vacío y sus combinaciones. El procedimiento y el aparato para aplicar la composición al sustrato pueden determinarse, al menos en parte, por la configuración y el tipo de material de sustrato.

Ciertas realizaciones de las composiciones de la presente invención se curan idealmente a temperatura y presión ambiente, sin embargo, las formulaciones pueden curarse en general a una temperatura que varía de 0°C a 100°C o más.

Tal como se ha indicado anteriormente, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a composiciones selladoras "resistentes al combustible". Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "resistente al combustible" significa que las composiciones de la presente invención, cuando se aplican a un sustrato y se curan, pueden proporcionar un sellador curado que tiene un aumento de volumen porcentual no mayor del 40%, en algunos casos no mayor del 25%, en algunos casos no mayor del 20% después de la inmersión durante una semana a 60°C (140°F) y a presión ambiente (1 atmósfera) en el fluido de referencia para motores a reacción (JRF) tipo 1 según procedimientos similares a los descritos en las normas ASTM D792 o AMS 3269a, incorporadas a la presente por referencia. El fluido de referencia para motores a reacción JRF tipo 1, tal como se emplea en la presente memoria para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la composición siguiente (véase AMS 2629, publicada el 1 de Julio de 1989), §3.1.1. y siguientes, disponible en SAE (Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa) (que se incorpora a la presente memoria por referencia):

Tolueno	28 ± 1% por volumen
Ciclohexano (técnico)	34 ± 1% por volumen
Isooctano	38 ± 1% por volumen
Disulfuro de dibutilo terciario (con escasa proporción de azufre)	1 ± 0,005% por volumen

En ciertas realizaciones, las composiciones resistentes al combustible de la presente invención tienen un peso específico muy bajo. En ciertas realizaciones, las composiciones resistentes al combustible de la presente invención tienen un peso específico menor de 1,0, tal como no mayor de 0,9, en algunos casos no mayor de 0,85, en todavía otros casos, no mayor de 0,8 g/cm³.

En ciertas realizaciones, las composiciones selladoras de la presente invención tienen también una buena flexibilidad a baja temperatura según se determina mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, los procedimientos descritos en AMS (Aerospace Material Specification) 3267 §4.5.4.7, MIL-S (Military Specification) -8802E §3.3.12 y MIL-S-29574, y mediante procedimientos similares a los descritos en ASTM (American Society for Testing and Materials) D522-88, que se incorporan a la presente por referencia. Las formulaciones curadas que tienen buena flexibilidad a baja temperatura son deseables en aplicaciones aeroespaciales ya que las formulaciones son sometidas a amplias variaciones en condiciones ambientales, tales como la temperatura y la presión, y en condiciones físicas tales como contracción y expansión y vibración de uniones. Tal como se usa en la presente memoria, el término "flexible" cuando se usa con referencia a las propiedades de una composición, significa que la composición curada tiene un alargamiento según se describe en AMS 3269a de al menos el 80%.

Además, las composiciones de la presente invención, cuando se aplican a un sustrato y se curan, proporcionan un sellador curado que tiene alta resistencia a la tracción. En otras palabras, el sellador curado tiene una resistencia a la tracción de al menos 2000 mega Pascales cuando se mide según AS 5127/1a 7.7.

Como debería ser evidente a partir de la descripción anterior, la presente invención se refiere también a procedimientos para sellar una abertura utilizando una composición de la presente invención. Estos procedimientos comprenden (a) aplicar una composición de la presente invención a una superficie para sellar una abertura; y (b) permitir que la composición se cure, por ejemplo, bajo condiciones ambiente.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, los cuales, sin embargo, no deben considerarse limitativos de la invención en sus detalles. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes en los ejemplos siguientes, así como a lo largo de la memoria descriptiva, son en peso.

Ejemplos

Ejemplos 1-3

Se prepararon partículas que comprendían una superficie exterior revestida con un revestimiento delgado usando los ingredientes y cantidades de la Tabla 1.

Tabla 1

		Cantidad (gramos)		
Componente	Descripción	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
1	Expancel 091 DE 80 d30 ¹	6,0	6,0	6,0
2	Agua desionizada	551,8	551,8	551,8
3	Cymel 303 ²	22,4	22,4	22,4
4	Solución PTSA al 10% ³	22,4	22,4	22,4
5	Etilendioxi dietanetiol ⁴	--	2,5	5,0
6	Bicarbonato sódico saturado	13	13	13

(Cont.)

¹Esferas huecas termoplásticas secas expandidas disponibles comercialmente en Akzo Nobel.²Resina de melanina-formaldehído disponible comercialmente en Cytec Industries Inc.³Ácido para-tolueno sulfúrico al 10% p/p en agua DI.⁴Disponible comercialmente en Sigma Aldrich.

5 Los componentes 1, 2 y 3 se cargaron a un matraz de fondo redondo de 2 litros equipado con un agitador y una envoltura de calentamiento. El componente 4 se agregó con agitación y la mezcla resultante se calentó a 60°C y se mantuvo durante dos horas. Cuando se usó el componente 5, se añadió a continuación durante dos minutos y, a continuación, la mezcla se mantuvo durante tres horas más a 60°C. Se retiró el calor y a continuación se añadió el componente 6. A continuación, la mezcla se agitó durante 10 minutos. Los sólidos se filtraron en un embudo Buchner, se enjuagaron tres veces con agua limpia y se dejaron secar a temperatura ambiente durante la noche, a continuación 24 horas a 49°C. A continuación, el polvo se tamizó a través de un tamiz de 250 micrómetros.

10 Ejemplos 4-7

Las composiciones selladoras se prepararon usando los ingredientes y las cantidades de la Tabla 2. Los Ejemplos 4 y 5 son ejemplos comparativos.

Tabla 2

		Cantidad (gramos)			
Componente	Descripción	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
1	Permapol 3.1e ⁵	152,54	152,54	152,54	152,54
2	Carbonato cálcico	44,8	44,8	44,8	44,8
3	Silquest A1100 ⁶	2,75	2,75	2,75	2,75
4	DABCO L33 ⁷	0,94	0,94	0,94	0,94
5	Cabosil TS 720 ⁸	1,3	1,3	1,3	1,3
6	Partículas Ejemplo 1	--	6	--	--
	Partículas Ejemplo 2	--	--	6	--
	Partículas Ejemplo 3	--	--	--	6
7	Acelerador ⁹	50,8	50,8	50,8	50,8

⁵Polioéter terminado en tiol disponible comercialmente en PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, California

⁶ γ -aminopropiltriethoxisilano disponible comercialmente en OSi Specialties

⁷Catalizador disponible comercialmente en Air Products and Chemicals, Inc.

⁸Sílice ahumada tratada disponible comercialmente en Cabot Corp.

⁹Mezcla 2,31/1 de DEN 431 (disponible en Dupont) y Epon 828 (disponible en Hexion Specialty Chemical).

15 Cada una de las composiciones selladoras se pasó con rodillo en una lámina uniforme de 0,317 cm (0,125 pulgadas) de espesor y se dejó curar a temperatura ambiente durante dos semanas. Las láminas resultantes se ensayaron para determinar su resistencia al combustible, peso específico, resistencia a la tracción y alargamiento. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Tabla 3

Ensayo	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
% de aumento de volumen - 1 semana @ 60°C (140°F) en MEK ¹⁰	101	85,4	77,3	77,4
% de aumento de volumen - 1 semana @ 60°C (140°F) en fluido de referencia para motores a reacción JRF tipo 1 ¹¹	19,9	12,7	12,4	11,9
Peso específico (g/cm ³)	1,01	1,03	1,01	1,05
Tracción (mega Pascales) ¹²	1.716	1.910	2.040	2.069
Alargamiento ¹³	85	88	82	92
¹⁰ Según AS5127/1A 7.5. ¹¹ Según AMS 2929 tipo 1. ¹² Según AS5127/1a 7.7. ¹³ Según AMS 3269 ^a .				

En base a los resultados anteriores, se cree que es cuestión de rutina en la práctica de la formulación conseguir, usando las partículas de peso ligero de la presente invención y un aglutinante polimérico que contiene azufre, una composición que tenga un peso específico menor de 1,0, tal como no mayor de 0,9 o, en algunos casos, no mayor de 0,85 g/cm³ y que, cuando se aplique a un sustrato y se cure, resulte en una composición curada, tal como un sellador curado que tenga: (i) un aumento de volumen porcentual no mayor del 40%, en algunos casos no mayor del 25%, en algunos casos no mayor del 20%, después de su inmersión durante una semana a 60°C (140°F) y a presión ambiente en fluido de referencia para motores a reacción (JRF) tipo 1; (ii) un alargamiento de al menos el 80%, cuando se mide tal como se describe en AMS 3269a; y (iii) una resistencia a la tracción de al menos 2.000 mega Pascales cuando se mide según AS 5127/1a 7.7. Dichas composiciones no se han conseguido hasta ahora.

Ejemplos 8-10

Las partículas descritas anteriormente se suspendieron en metil etil tetona y se anotó el tiempo requerido para que las partículas se hundieran al fondo del contenedor. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	8	9	10
Partículas	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Tiempo (días)	13	27	40

REIVINDICACIONES

1. Una partícula que comprende una superficie exterior revestida con un revestimiento delgado que tiene un espesor de película menor de 25 μm , en el que la partícula de peso ligero tiene, antes de la deposición de la película delgada, un peso específico no mayor de 0,7 y el revestimiento delgado comprende el producto de reacción de:

5 (a) una resina aminoplástica; y

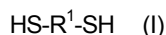
(b) un compuesto que comprende grupos tiol.

2. Partícula según la reivindicación 1, en la que (b) comprende un tiol.

3. Partícula según la reivindicación 2, en la que el politiol comprende un ditiol o un politiol polimérico seleccionado de entre un polisulfuro o politioéter tiol funcional.

10 4. Partícula según la reivindicación 3, en la que el ditiol se selecciona de entre

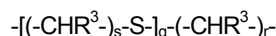
A) un ditiol que tiene la estructura (I):



en la que R^1 es un grupo n-alquileo C_{2-6} , un grupo alquileo C_{3-6} ramificado, que tiene uno o más grupos colgantes, un cicloalquileo C_{6-8} , grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} ,

15 $-\text{[(-CHR}^3\text{-)}_s\text{-O-]}_q\text{-(-CHR}^3\text{-)}_r\text{-}$,

o



en las que

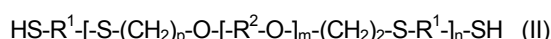
R^3 es hidrógeno o un alquilo,

20 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 de 1 a 5, y

r es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 10; y

B) un politioéter terminado en tiol, tal como, por ejemplo, aquellos que tienen la estructura (II) siguiente:



25 en la que R^1 en la estructura (II) denota un grupo n-alquileo C_{2-10} ; un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo alquilenoxi; un grupo cicloalquileo C_{6-8} ; un grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} ; un grupo heterocíclico; o $\text{-[(-CHR}^3\text{-)}_s\text{-X-]}_q\text{-(-CHR}^3\text{-)}_r\text{-}$, en la que s es un entero que tiene un valor que varía de 2 a 6, q es un entero que tiene un valor que varía de 1 a 5, r es un entero que tiene un valor que varía de 2 a 10, R^3 es hidrógeno o metilo, y X denota O, S o -NR-, en la que R denota un grupo alquilo; cada R^2 en la estructura (II) denota metileno; un grupo n-alquileo C_{2-10} ; un grupo alquileo C_{2-6} ramificado; un grupo cicloalquileo C_{6-8} ; un alquilocicloalquileo C_{6-14} ; un grupo heterocíclico o $\text{-[(-CHR}^3\text{-)}_s\text{-X-]}_q\text{-(-CHR}^3\text{-)}_r\text{-}$; en la que R^3 , s, q, r y X son tal como se ha definido anteriormente; m es un número racional que tiene un valor que varía de 0 a 50; n es un entero que tiene un valor que varía de 1 a 60; y p es un entero que tiene un valor que varía de 2 a 6.

5. Partícula según la reivindicación 1, en la que la partícula comprende una cápsula térmicamente expandible.

35 6. Uso de la partícula según la reivindicación 1 en una composición que comprende un aglutinante en el que se dispersa la partícula.

7. Uso según la reivindicación 6, en el que la composición es una composición sellante.

8. Uso según la reivindicación 7, en el que el aglutinante comprende un polímero que contiene azufre.

9. Uso según la reivindicación 8, en el que el aglutinante comprende un politioéter.

40 10. Una composición que comprende:

(a) un aglutinante de polímero que contiene azufre; y

(b) partículas de peso ligero según la reivindicación 1.

11. Composición según la reivindicación 10, en el que la composición es una composición sellante.

12. Composición según la reivindicación 10, en la que el polímero que contiene azufre comprende un politioéter.

5 13. Un vehículo aeroespacial que comprende al menos una abertura sellada con un sellador depositado a partir de la composición según la reivindicación 11.

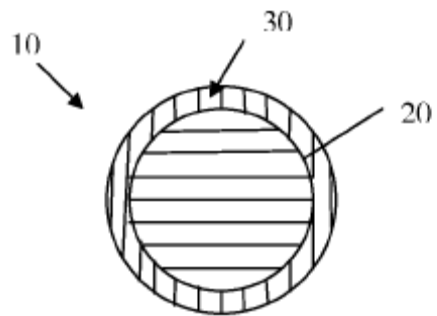


Fig. 1a

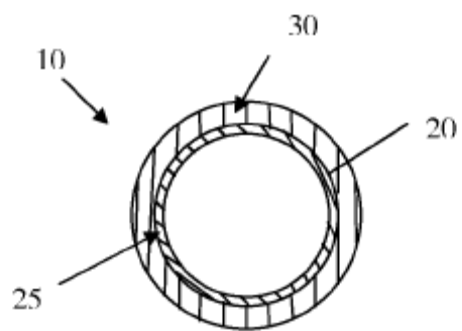


Fig. 1b