

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 154**

51 Int. Cl.:

C08G 75/02 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2008 PCT/US2008/055259**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2008 WO08137198**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2008 E 08780458 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2148897**

54 Título: **Composición sellante que comprende politioéter**

30 Prioridad:

01.05.2007 US 915166 P
03.07.2007 US 772840

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.09.2017

73 Titular/es:

PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
5430 SAN FERNANDO ROAD
GLENDALE, CA 91203, US

72 Inventor/es:

RAO, CHANDRA, B. y
GILMORE, JOHN, R.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 634 154 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 sellante que comprende politioéter

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones, tales como composiciones sellantes, que incluyen un politioéter.

Antecedentes de la invención

10 Se sabe que los compuestos que contienen azufre terminados en tiol son adecuados para su uso en diversas aplicaciones, tales como composiciones sellantes aeroespaciales, debido, en gran parte, a su naturaleza resistente al combustible tras la reticulación. Otras propiedades deseables para las composiciones sellantes aeroespaciales incluyen flexibilidad a baja temperatura, tiempo de curado corto (el tiempo requerido para alcanzar una resistencia predeterminada) y resistencia a temperatura elevada, entre otras. Las composiciones sellantes que presentan al menos algunas de estas características y que contienen compuestos que contienen azufre terminados en tiol se describen, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos n.º 2.466.963, 4.366.307, 4.609.762, 5.225.472, 5.912.319, 5.959.071, 6.172.179, 6.232.401, 6.372.849 y 6.509.418.

20 Recientemente se ha vuelto deseable proporcionar composiciones sellantes aeroespaciales que tengan una o más de las propiedades deseables descritas anteriormente, que también sean pulverizables, es decir, que puedan aplicarse en una película continua, relativamente gruesa, que se adhieran a un sustrato en una sola pasada usando una pistola pulverizadora, al tiempo que están sustancialmente libre de disolventes.

25 La presente invención se ha desarrollado teniendo en cuenta los deseos anteriores.

Sumario de la invención

30 La presente invención se define en las reivindicaciones 1-15 tal como se adjuntan. En ciertos aspectos, la presente invención se refiere a composiciones de múltiples componentes. Estas composiciones de la presente invención comprenden: (a) un primer componente que comprende un politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o poliuretano con funcionalidad isocianato; y (b) un segundo componente que comprende un politioéter con funcionalidad amina/hidroxi.

35 En otros aspectos, la presente invención se refiere a composiciones sellantes. Estas composiciones sellantes de la presente invención: (a) están sustancialmente libres de compuestos orgánicos volátiles; (b) son pulverizables; y (c) son resistentes al combustible.

40 La presente invención también se refiere, entre otros, a métodos para sellar una abertura utilizando una composición de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

45 A los efectos de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir varias variantes y secuencias de pasos alternativas, salvo que se indique expresamente lo contrario. Por otra parte, además de en cualquier ejemplo operativo, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes utilizados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se han de obtener mediante 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 debe ser interpretado al menos a la luz del número de dígitos significativos reportados y aplicando técnicas de redondeo ordinarias.

55 A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el alcance amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico inherentemente contiene ciertos errores que resultan necesariamente de la variación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

60 Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico que se expone en la presente memoria se pretende que incluya todos los sub-intervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los sub-intervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo recitado de 1 y el valor máximo recitado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor de 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

65 Como se ha indicado, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a composiciones, tales como composiciones sellantes, de recubrimiento y/o de encapsulamiento eléctrico. Tal como se utiliza en la presente

memoria, el término composición sellante se refiere a una composición que es capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones atmosféricas tales como humedad y temperatura y bloquear al menos parcialmente la transmisión de materiales como el agua, el combustible, y otros líquidos y gases. En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención son útiles, por ejemplo, como sellantes y recubrimientos aeroespaciales para depósitos de combustible.

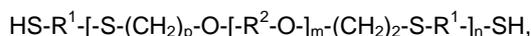
Las composiciones de la presente invención comprenden un politioéter. Como se usa en la presente memoria, el término "politioéter" se refiere a un polímero que comprende al menos un enlace tioéter; es decir $[-CH_2-S-CH_2-]$.

Las composiciones de la presente invención comprenden un politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o un poliuretano con funcionalidad isocianato. Tal como se usa en la presente memoria, el término "politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o poliuretano con funcionalidad isocianato" se refiere a un compuesto que comprende un politioéter, al menos uno de un enlace uretano $(-NH-C(O)-O-)$ y/o un enlace tiouretano $(-NH-C(O)-S-)$, y uno o más grupos con funcionalidad isocianato. En ciertas realizaciones, el politioéter-poliuretano y/o poliuretano con funcionalidad isocianato utilizado en la presente invención comprende una pluralidad de grupos isocianato, en algunos casos dos grupos isocianato, por molécula.

Los politioéteres-poliuretanos y/o poliuretanos con funcionalidad isocianato incluidos en las composiciones de la presente invención se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar uno o más politioéteres reactivos con isocianato, tales como poli (tioéteres) funcionales de tiol y/o funcionales de hidroxil, con un exceso de uno o más compuestos con funcionalidad isocianato, como se describe en detalle a continuación.

En ciertas realizaciones, el politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o el poliuretano con funcionalidad isocianato incluido en las composiciones de la presente invención deriva de un politioéter que comprende al menos dos grupos tiol reactivos, en algunos casos, tal politioéter tiene dos grupos tiol reactivos. Como se usa en este documento, los términos "tiol", "grupo tiol", "mercapto" y "grupo mercapto" se refieren a un grupo $-SH$ que es capaz de formar un enlace tiouretano, es decir, un grupo $-NHC(O)$, con un grupo isocianato.

En ciertas realizaciones, el politioéter que comprende al menos dos grupos tiol reactivos comprende un politioéter difuncional terminado en tiol, tal como, por ejemplo, aquellos que tienen la siguiente estructura (I):

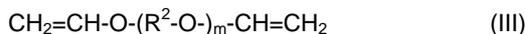


en la que cada R^1 independientemente indica un grupo n-alquileo C_{2-10} , tal como un grupo n-alquileo C_{2-6} ; un grupo alquileo ramificado C_{2-6} , tal como un grupo alquileo ramificado C_{3-6} que tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo; un grupo alquilenoxi; un grupo cicloalquileo C_{6-8} ; un grupo alquilcicloalquileo C_{6-10} ; un grupo heterocíclico; o $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(-CHR^3)_r-$, en la que s es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 10, R^3 es hidrógeno o metilo, y X significa O, S o $-NR^2-$, en la que R representa un grupo alquilo; cada R^2 indica independientemente metileno; un grupo n-alquileo C_{2-10} , tal como un grupo n-alquileo C_{2-6} ; un grupo alquileo ramificado C_{2-6} , tal como un grupo alquileo ramificado C_{3-6} ; un grupo cicloalquileo C_{6-8} ; un alquilcicloalquileo C_{6-14} , tal como un alquilcicloalquileo C_{6-10} ; un grupo heterocíclico, o $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(-CHR^3)_r-$; en la que s, q, r, R^3 y X son como se han definido anteriormente; m es un número racional que tiene un valor que oscila de 0 a 50, tal como de 0 a 10 o de 1 a 10; n es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 60; y p es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 6.

Tales politioéteres terminados en tiol adecuados para su uso en la presente invención se pueden preparar mediante una serie de métodos. En ciertas realizaciones, $(n + 1)$ moles de un compuesto que tiene la estructura (II):



o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la estructura (II), se hacen reaccionar con (n) moles de un compuesto que tiene la estructura (III):



o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la estructura (III), en presencia de un catalizador. En la estructura (II) y (III) anteriores, R^1 , R^2 y todos los índices se definen como en la estructura (I). Este método proporciona un politioéter difuncional terminado en tiol.

Los compuestos de estructura (II) son compuestos de ditiol. En ciertas realizaciones, tales ditiolos incluyen aquellos compuestos en los que R^1 es un grupo alquileo C_{2-6} , es decir, 1,2-etanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 1,5-pentanoditiol o 1,6-hexanoditiol.

Otros ditiolos adecuados incluyen aquellos compuestos en los que R^1 es un grupo alquileo ramificado C_{3-6} , que

tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos metilo o etilo. Compuestos adecuados que tienen alquileo ramificado R^1 incluyen 1,2-propanoditio, 1,3-butanoditio, 2,3-butanoditio, 1,3-pentanoditio y 1,3-ditio-3-metilbutano. Otros ditioles útiles incluyen aquellos en los que R^1 es un grupo cicloalquileo C_{6-8} o alquilocicloalquileo C_{6-10} , por ejemplo, dipentenodimercaptano y etilciclohexilditio (ECHDT).

5 Otros ditioles adecuados incluyen uno o más sustituyentes de heteroátomos en la cadena principal de carbono, es decir, ditioles en los que X es un heteroátomo tal como O, S u otro radical de heteroátomo bivalente; un grupo amina secundaria o terciaria, es decir, $-NR^6-$, en la que R^6 es hidrógeno o metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En ciertas realizaciones, X es O o S, y por tanto R^1 es $-[(-CHR^3-)_s-O]_q-(-CHR^3-)_r-$ o $-[(-CHR^3-)_s-S]_q-(-CHR^3-)_r-$. En algunas realizaciones, los índices s y r son iguales y, en algunos casos, ambos tienen el valor de 2. Ditioles a modo de ejemplo de este tipo incluyen dimercaptoditiolesulfuro (DMDS) (s, r = 2, q = 1, X = S); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (s, q, r = 2, X = O); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (s, r = 2, q = 1, X = O). También es posible emplear ditioles que incluyen ambos sustituyentes de heteroátomos en el esqueleto de carbono y alquilo colgante, tal como grupos metilo. Tales compuestos incluyen DMDS sustituido con metilo, tal como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$, $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ y DMDS sustituido con dimetilo, tal como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH(CH_3)CH_2-SH$ y $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$. También se pueden emplear dos o más ditioles diferentes de estructura (II) si se desea.

20 Los compuestos de estructura (III) son éteres divinílicos. Se puede usar el propio éter divinílico (m = 0). Otros éteres divinílicos 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 número entero de 1 a 4). En ciertas realizaciones, m es un número entero de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de éter divinílico disponibles en el mercado en la producción de polioéteres adecuados. Tales mezclas se caracterizan por un valor medio no integral para el número de unidades alcoxi por molécula. Así, m en la estructura (III) también puede tomar valores racionales no integrales entre 0 y 10, tal como entre 1 y 10, o, en algunos casos, entre 1 y 4, tal como entre 2 y 4.

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

40 Los éteres divinílicos útiles en los que R^2 es alquileo ramificado C_{2-6} se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto polihidroxílico con acetileno. Ejemplos de compuestos de este tipo incluyen compuestos en los que R^2 es un grupo metileno sustituido con alquilo tal como $-CH(CH_3)-$ o un etileno sustituido con alquilo tal como $-CH_2CH(CH_3)-$.

45 Otros éteres divinílicos útiles incluyen compuestos en los que R^2 es politetrahidrofurilo (poliTHF) o polioxialquileo, en algunos casos con un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

En algunos casos, se pueden usar monómeros de éter trivinílico tales como éter trivinílico de trimetilolpropano; monómeros de éter vinílico tetrafuncionales tales como éter tetraivinílico de pentaeritritol; y sus mezclas.

50 Se pueden usar dos o más compuestos de la estructura (III). Por lo tanto, en ciertas realizaciones, se pueden usar dos compuestos de estructura (II) y un compuesto de estructura (III), un compuesto de estructura (II) y dos compuestos de estructura (III), dos compuestos de estructura (II) y de estructura (III), y más de dos compuestos de una o ambas estructuras, para producir varios polioéteres, y todas estas combinaciones de compuestos se contemplan como adecuadas para su uso en la presente invención.

55 Aunque, como se ha indicado anteriormente, en la invención son útiles compuestos de las estructuras (II) y (III), los compuestos de las estructuras (II) y (III) que tienen grupos alquilo colgantes, por ejemplo grupos metilo colgantes, que están libres de grupos metilo u otros grupos alquilo colgantes, también proporcionan polioéteres que son adecuados para su uso en la presente invención.

60 La reacción entre los compuestos de las estructuras (II) y (III) a veces es catalizada por un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen compuestos azo, por ejemplo compuestos de azobisnitrilo tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y generadores de radicales libres similares. La reacción también se puede efectuar por irradiación con luz ultravioleta, bien con o sin el uso de un fotosensibilizador, tal como benzofenona.

65 En ciertas realizaciones de la presente invención, el polioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o el

poliuretano con funcionalidad isocianato incluido en las composiciones de la presente invención deriva de un politioéter con funcionalidad hidroxilo que comprende al menos dos grupos hidroxilo reactivos, en algunos casos, tal politioéter tiene dos grupos hidroxilo reactivos. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "grupo hidroxilo" se refiere a un grupo -OH que es capaz de formar un enlace uretano, es decir, un enlace -NH-C(O)-O-, con un grupo isocianato.

Los politioéteres con funcionalidad hidroxilo adecuados para su uso en la presente invención se pueden preparar mediante cualquier técnica adecuada conocida por los expertos en la técnica. En ciertas realizaciones de la presente invención, el politioéter con funcionalidad hidroxilo que se utiliza procede de un politioéter con funcionalidad tiol del tipo descrito anteriormente en la presente memoria. En estas realizaciones, el politioéter con funcionalidad tiol puede convertirse en un politioéter con funcionalidad hidroxilo haciendo reaccionar el politioéter con funcionalidad tiol con, por ejemplo, un epóxido sustituido con alquilo inferior. Por ejemplo, en el caso de un politioéter difuncional terminado con tiol, se puede hacer reaccionar un mol del politioéter con dos moles del epóxido sustituido con alquilo inferior, tal como óxido de propileno y/o óxido de etileno.

Como se ha indicado anteriormente, los poli (tioéteres-poliuretanos y/o poliuretanos) con funcionalidad isocianato incluidos en las composiciones de la presente invención se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar uno o más politioéteres con funcionalidad tiol y/o uno o más politioéteres con funcionalidad hidroxilo, tales como cualquiera de los descritos anteriormente, con un exceso de uno o más compuestos con funcionalidad isocianato. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, por ejemplo, (n) moles de uno o más politioéteres con funcionalidad tiol y/o politioéteres con funcionalidad hidroxilo se hacen reaccionar con (>n) moles de uno o más compuestos con funcionalidad isocianato.

Los compuestos con funcionalidad isocianato adecuados útiles para preparar los politioéter-poliuretanos con funcionalidad isocianato y/o los poliuretanos con funcionalidad isocianato utilizados en ciertas realizaciones de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos poliméricos y lineales C₂-C₂₀, ramificados, cicloalifáticos y aromáticos. Ejemplos no limitantes pueden incluir poliisocianatos que tienen enlaces en la cadena principal seleccionados entre enlaces de uretano (-NH-C(O)-O-), enlaces tiouretano (-NH-C(O)-S-), enlaces tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), enlaces ditiouretano (-NH-C(S)-S-) y sus combinaciones.

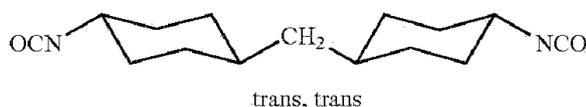
El peso molecular del poliisocianato puede variar. En ciertas realizaciones, el peso molecular promedio en número (M_n) de cada uno puede ser de al menos 100 gramos/mol, o de al menos 150 gramos/mol, o de menos de 15.000 gramos/mol, o de menos de 5000 gramos/mol. El peso molecular promedio en número se puede determinar usando métodos conocidos. Los valores del peso molecular promedio en número citados en este documento se pueden determinar mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) usando patrones de poliestireno.

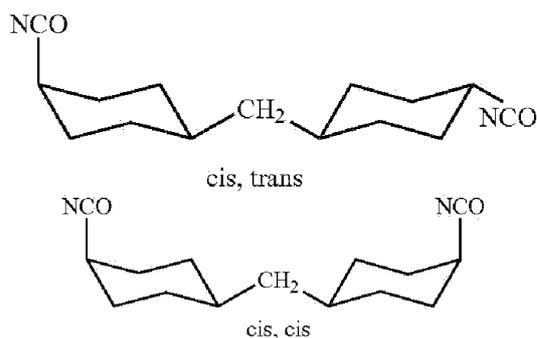
Ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente al anillo cicloalifático, poliisocianatos cicloalifáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo cicloalifático, poliisocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente al anillo aromático y poliisocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático. En ciertas realizaciones, el poliisocianato no comprende un poliisocianato alifático.

En ciertas realizaciones, el poliisocianato incluye, pero no está limitado a, diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos, dímeros cíclicos y trímeros cíclicos de los mismos, y sus mezclas. Ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, Desmodur N 3300 (trímero de diisocianato de hexametileno) y Desmodur N 3400 (dímero de diisocianato de hexametileno al 60 % y trímero de diisocianato de hexametileno al 40 %), que están disponibles en el mercado en Bayer.

En ciertas realizaciones, el poliisocianato incluye diisocianato de dicitlohexilmetano y/o mezclas isoméricas de los mismos. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "mezclas isoméricas" se refiere a una mezcla de los isómeros cis-cis, trans-trans y cis-trans del poliisocianato. Ejemplos no limitantes de mezclas isoméricas para su uso en la presente invención incluyen el isómero trans-trans de 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato), en lo sucesivo denominado "PICM" (paraisocianato de ciclohexilmetano), el isómero cis-trans de PICM, el isómero cis-cis de PICM y sus mezclas.

A continuación se muestran tres isómeros adecuados de 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato) para su uso en la presente invención.



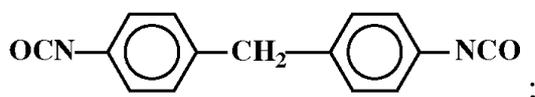


5 En ciertas realizaciones, la mezcla isomérica puede contener desde 10-100 por ciento del isómero trans,trans de 4,4'-metilénbis(ciclohexilisocianato) (PICM).

Los diisocianatos adicionales que se pueden usar en ciertas realizaciones de la presente invención incluyen isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo ("IPDI") y diisocianato de meta-tetrametilxilileno (1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno) que está disponible en el mercado en Cytec Industries Inc. bajo el nombre comercial isocianato alifático TMXDI® (Meta) Alivia.

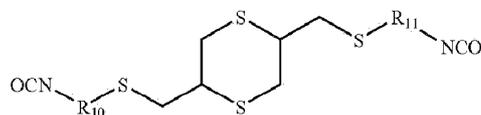
15 Como se usa en la presente memoria, los términos diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos se refieren de 6 a 100 átomos de carbono unidos en una cadena lineal o circularizados que tienen dos grupos terminales reactivos con diisocianato. En ciertas realizaciones, los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos utilizados en la presente invención pueden incluir TMXDI y compuestos de la fórmula R-(NCO)₂ en la que R representa un grupo alifático o un grupo cicloalifático.

20 Ejemplos adicionales no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos etilénicamente insaturados; poliisocianatos alicíclicos; poliisocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático, por ejemplo, diisocianato de α,α'-xilileno; poliisocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato están unidos directamente al anillo aromático, por ejemplo, diisocianato de benceno o diisocianato de metilendibenceno, que tiene la estructura



25 poliisocianatos que contienen enlaces sulfuro y/o disulfuro; poliisocianatos aromáticos que contienen enlaces sulfona; poliisocianatos de tipo éster sulfónico, por ejemplo, éster de 4-metil-3-isocianatobencenosulfonil-4'-isocianato-fenol; poliisocianatos de tipo amida sulfónica aromática; poliisocianatos heterocíclicos que contienen azufre, por ejemplo, tiofeno-2,5-diisocianato; derivados halogenados, alquilados, alcoxlados, nitrados, modificados con carbodiimida, modificados con urea y modificados con biuret de sus policianatos; y productos dimerizados y trimerizados de sus policianatos.

En ciertas realizaciones, se puede usar un diisocianato de la siguiente estructura (IV):



(IV)

en la que R₁₀ y R₁₁ son cada uno independientemente alquilo C₁ a C₃.

40 Ejemplos de poliisocianatos etilénicamente insaturados adecuados incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de buteno y 1,4-diisocianato de 1,3-butadieno.

45 Ejemplos de poliisocianatos alicíclicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil) ciclohexano, bis(isocianatociclohexil) metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo [2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-biciclo [2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo [2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-biciclo [2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo [2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo [2.2.1]-heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo [2.2.1]-heptano.

50

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados en los que los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático también incluyen, pero sin limitación, bis(isocianatoetil) benceno, diisocianato de α,α,α' -tetrametilxilileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil) benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, éter de bis(isocianatometil) difenilo, bis(isocianatoetil) ftalato, triisocianato de mesitileno y 2,5-di(isocianatometil) furano, y diisocianato de metaxilileno

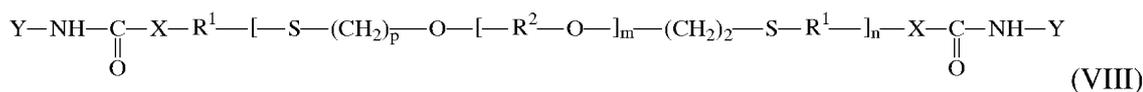
Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados que tienen grupos isocianato unidos directamente al anillo aromático también incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de fenileno, diisocianato de etilfenileno, diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato de dimetilfenileno, diisocianato de dietilfenileno, diisocianato de diisopropilfenileno, triisocianato de trimetilbenceno, triisocianato de benceno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de metilnaftaleno, diisocianato de bifenilo, diisocianato de orto-toluidina, diisocianato de orto-tolilidina, diisocianato de orto-tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, bis(3-metil-4-isocianatofenil) metano, bis(isocianatofenil) etileno, 3,3'-dimetoxibifenil-4,4'-diisocianato, triisocianato de trifenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico, triisocianato de naftaleno, difenilmetano-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-pentaisocianato, diisocianato de difeniléter, bis(isocianatofeniléter) etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol y diisocianato de diclorocarbazol.

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados que contienen enlaces sulfuro o disulfuro incluyen, pero no se limitan a, difenilsulfuro-2,4'-diisocianato, difenilsulfuro-4,4'-diisocianato, tioéter de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibencilo, bis(4-isocianatometilbenceno)-sulfuro, difenildisulfuro-4,4'-diisocianato, 2,2'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-6,6'-diisocianato, 4,4'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetoxidifenildisulfuro-4,4'-diisocianato y 4,4'-dimetoxidifenildisulfuro-3,3'-diisocianato.

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados que contienen enlaces sulfona también incluyen, pero no se limitan a, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-3,3'-diisocianato, bencidinasulfona-4,4'-diisocianato, difenilmetanosulfona-4,4'-diisocianato, 4-metildifenilmetanosulfona-2,4'-diisocianato, 4,4'-dimetoxidifenilsulfona-3,3'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibencilsulfona, 4,4'-dimetildifenilsulfona-3,3'-diisocianato, 4,4'-di-terc-butil-difenilsulfona-3,3'-diisocianato y 4,4'-diclorodifenilsulfona-3,3'-diisocianato.

Ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos de tipo amida sulfónica aromática, tales como 4-metil-3-isocianato-benceno-sulfonilanilida-3'-metil-4'-isocianato, dibencenosulfonil-etilendiamina-4,4'-diisocianato, 4,4'-metoxibencenosulfonil-etilendiamina-3,3'-diisocianato y 4-metil-3-isocianatobencenosulfonilanilida-4-etil-3'-isocianato.

Como se apreciará a partir de la descripción anterior, en ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden un politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o poliuretano con funcionalidad isocianato de la estructura (VIII):



en la que R^1 , R^2 , p , m y n son como se han definido anteriormente con respecto a la estructura (I), cada X es independientemente O o S, y cada Y es independientemente un resto que contiene grupos isocianato, en algunos casos un grupo isocianato que comprende uno o más anillos aromáticos.

En ciertas realizaciones, el politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o el poliuretano con funcionalidad isocianato descritos anteriormente es un líquido a temperatura ambiente. Además, en ciertas realizaciones, el politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o el poliuretano con funcionalidad isocianato descritos anteriormente tiene una viscosidad, al 100 % de sólidos, no superior a 400 poises, como 30-200 poises, a una temperatura de aproximadamente 25 °C y a una presión de aproximadamente 760 mm Hg determinada de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 usando un viscosímetro Brookfield CAP 2000. También se puede utilizar cualquier punto final dentro de los intervalos anteriores.

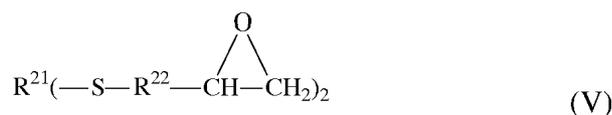
En ciertas realizaciones, el politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o el poliuretano con funcionalidad isocianato descrito anteriormente tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 2000 gramos por mol, tal como de 800 a 950 gramos por mol, el peso molecular que se determina por cromatografía de permeación de gel usando un patrón de poliestireno. También se pueden usar puntos finales dentro de los intervalos anteriores.

Los ejemplos de la presente invención ilustran adicionalmente métodos adecuados para preparar politioéter-poliuretanos con funcionalidad isocianato y/o poliuretanos con funcionalidad isocianato que son adecuados para su uso en la presente invención.

Las composiciones de la presente invención comprenden un politioéter con funcionalidad amina/hidroxi. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "politioéter con funcionalidad amina/hidroxi" se refiere a politioéteres que

contienen uno o más grupos con funcionalidad amina y/o uno o más grupos con funcionalidad hidroxilo. En ciertas realizaciones de la presente invención, el politioéter con funcionalidad amina/hidroxilo comprende al menos uno, en algunos casos dos, grupos amina primaria, al menos uno, en algunos casos dos, grupos amina secundaria y al menos uno, en algunos casos dos, grupos hidroxilo.

5 Los politioéteres con funcionalidad amina/hidroxilo utilizados en la presente invención se pueden preparar por cualquiera de varios métodos. En ciertas realizaciones, el politioéter con funcionalidad amina/hidroxilo incluido en las composiciones de la presente invención procede de un politioéter con funcionalidad epoxi. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "politioéter con funcionalidad epoxi" se refiere a un compuesto que comprende un
10 politioéter y uno o más grupos con funcionalidad epoxi. En ciertas realizaciones, el politioéter con funcionalidad amina/hidroxilo incluido en ciertas realizaciones de las composiciones de la presente invención procede de un politioéter con funcionalidad epoxi que incluye la estructura (V):



15 en la que R^{21} indica un grupo n-alquileo C_{2-10} , tal como un grupo n-alquileo C_{2-6} ; un grupo alquileo ramificado C_{2-6} , tal como un grupo alquileo ramificado C_{3-6} 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 C_{6-8} ; un grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} ; un grupo heterocíclico; o $[-(\text{CHR}^3)\text{---}]\text{---X}\text{---}[\text{---}(\text{CHR}^3)]\text{---}$, en la que s es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 10, R^3 es hidrógeno o metilo, y X significa O, S o $-\text{NR}^2\text{---}$, en la que R representa un grupo alquilo; y cada R^{22} es un grupo de unión divalente, tal como alquileo u oxialquileo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono.

25 En ciertas realizaciones, R^{21} en estructura (V) procede de un compuesto, monómero y/o polímero que tiene al menos dos grupos tiol, tal como, por ejemplo, un compuesto de la estructura (II) descrita anteriormente. Los ditiolos adecuados para su uso en la preparación del politioéter con funcionalidad epoxi utilizado para producir los politioéteres con funcionalidad amina/hidroxilo utilizados en ciertas realizaciones de la presente invención incluyen, sin limitación, aquellos ditiolos descritos con detalle anteriormente.

30 En ciertas realizaciones de los politioéteres con funcionalidad epoxi que tienen la estructura (V), R^{21} puede ser un grupo n-alquileo C_{2-6} , por ejemplo, 1,2-etilenditio, 1,3-propilenditio, 1,4-butilenditio, 1,5-pentilenditio, o 1,6-hexilenditio. En otras realizaciones, R^{21} en la estructura (V) puede ser un grupo alquileo ramificado C_{3-6} que tiene uno o más grupos colgantes, por ejemplo, 1,2-propilenditio, 1,3-butilenditio, 2,3-butilenditio, 1,3-pentilenditio, y 1,3-ditio-3-metilbutileno. En ciertas realizaciones, R^{21} puede ser un cicloalquileo C_{6-8} o un grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} , por ejemplo, dipentilendimercaptano y etilciclohexilenditio (ECHDT).

40 En ciertas realizaciones, el politioéter con funcionalidad amina/hidroxilo incluido en las composiciones de la presente invención procede de un politioéter con funcionalidad epoxi que se prepara a su vez haciendo reaccionar, por ejemplo, un éter divinílico o una mezcla de éteres divinílicos con un exceso de ditiol o una mezcla de ditiolos. En ciertas realizaciones, se hacen reaccionar (n) moles de un poli(tiol) que tiene la estructura (II) o una mezcla de al menos dos politioles que tienen la estructura (II) con (n) moles de un éter polivinílico que tiene la estructura (III) descrita anteriormente.

45 La reacción entre un ditiol y un éter de polivinilo para preparar un politiol que tiene la estructura (II) también se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5.912.319.

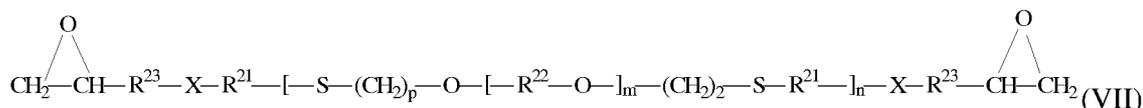
50 En la estructura (V), R^{22} es un grupo de enlace divalente. En ciertas realizaciones, R^{22} puede proceder de un monoepóxido que tiene la estructura (VI):



55 en la que R^{22} incluye grupos que son reactivos con tioles tales como, por ejemplo, grupos olefínicos. El grupo olefínico puede ser un grupo alquileo o un grupo oxialquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, tal como de 3 a 5 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los monoepóxidos que tienen la estructura (VI) incluyen alil glicidil éter, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-9-deceno, 4-vinil-1-ciclohexeno, monoepóxido de butadieno, monoepóxido de isopreno y monoepóxido de limoneno.

60 Por lo tanto, en ciertas realizaciones, el politioéter con funcionalidad amina/hidroxilo incluido en las composiciones de la presente invención procede de un politioéter con funcionalidad epoxi que es el producto de reacción de un ditiol,

una diolefina y una monoepoxi-olefina, que tiene la siguiente estructura (VII):



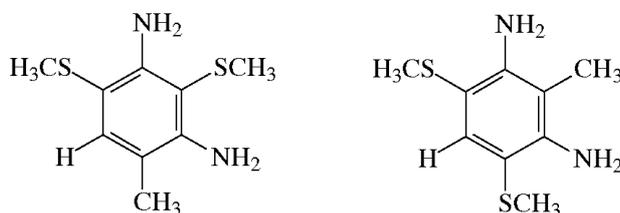
5 en la que R²¹ y R²² son como se ha descrito anteriormente con respecto a la estructura (V); p es un número entero de 2 a 6, m es un número racional que tiene un valor que oscila de 0 a 50, tal como de 0 a 10 o de 1 a 10, n es un número entero de 1 a 60, tal como de 1 a 10, en algunos casos 2; y cada R²³ es un grupo de unión divalente.

10 Los politioéteres con funcionalidad epoxi adecuados están disponibles en el mercado bajo el nombre comercial Permapol® I-5534 en PRC-DeSoto International, Inc., Burbank, California.

15 En ciertas realizaciones, los politioéteres con funcionalidad amina/hidroxi utilizados en la presente invención se preparan haciendo reaccionar uno o más politioéteres con funcionalidad epoxi del tipo descrito anteriormente con un exceso de una o más poliaminas. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, por ejemplo, (n) moles de uno o más politioéteres con funcionalidad epoxi se hacen reaccionar con (> n) moles de una o más poliaminas. Como se usa en la presente memoria, el término "poliamina" se refiere a un compuesto que comprende dos o más grupos amina por molécula.

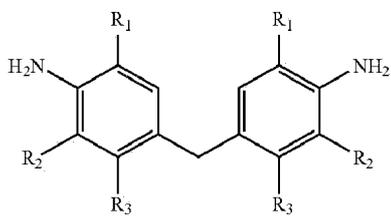
20 Las poliaminas adecuadas para su uso en la producción de los politioéteres con funcionalidad amina/hidroxi utilizados en la presente invención incluyen, por ejemplo, poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas aromáticas y mezclas de las mismas. En ciertas realizaciones, la poliamina puede incluir poliamina que tiene al menos dos grupos funcionales seleccionados independientemente entre amina primaria (-NH₂), amina secundaria (-NH-) y sus combinaciones. En ciertas realizaciones, la poliamina tiene al menos dos grupos amina primarios.

25 En ciertas realizaciones, la poliamina es una poliamina que contiene azufre. Ejemplos no limitantes de poliaminas que contienen azufre adecuadas son isómeros de bencenodiamina-bis(metil)-, tales como 1,3-bencenodiamina-4-metil-2,6-bis(metil)- y 1,3-bencenodiamina-2-metil-4,6-bis(metil)-, cuyas estructuras se ilustran a continuación:



30 Tales poliaminas que contienen azufre están disponibles en el mercado en Albemarle Corporation bajo el nombre comercial Ethacure 300.

35 Las poliaminas adecuadas para su uso en la presente invención también incluyen, por ejemplo, materiales que tienen la siguiente estructura química:



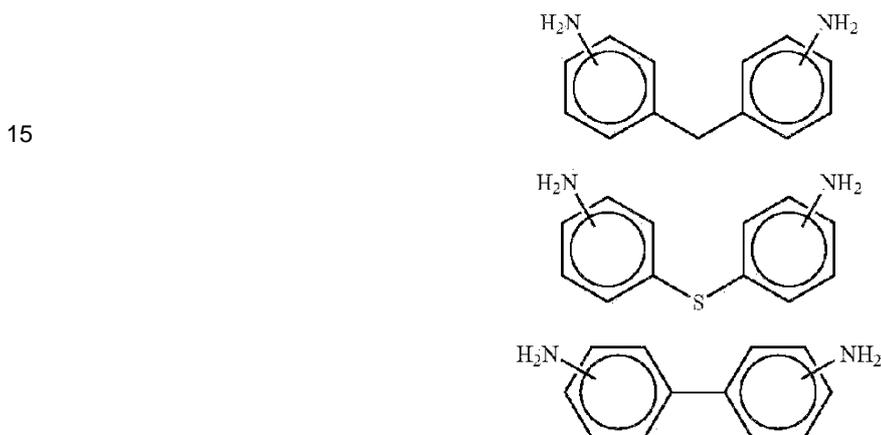
40 en la que R₁ y R₂ se pueden seleccionar cada uno independientemente entre grupos metilo, etilo, propilo e isopropilo, y R₃ se pueden seleccionar entre hidrógeno y cloro. Ejemplos no limitantes de agentes de curado que contienen amina para su uso en la presente invención incluyen los siguientes compuestos, fabricados por Lonza Ltd. (Basilea, Suiza): LONZACURE® M-DIPA (R₁ es C₃H₇, R₂ es C₃H₇, R₃ es H), LONZACURE® M-DMA (R₁ es CH₃, R₂ es CH₃, R₃ es H), LONZACURE® M-MEA (R₁ es CH₃, R₂ es C₂H₅, R₃ es H), LONZACURE® M-MIPA (R₁ es CH₃, R₂ es C₃H₇, R₃ es H), LONZACURE® M-CDEA (R₁ es C₂H₅, R₂ es C₂H₅, R₃ es Cl).

45 En ciertas realizaciones, la poliamina comprende una diamina, tal como 4,4'-metilénbis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (Lonzacure® M-CDEA), 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno, 2,6-diamino-3,5-dietil-tolueno y sus mezclas (colectivamente "dietiltoluidiamina" o "DETDA"), una diamina que contiene azufre, tal como Ethacure 300 descrita anteriormente, 4,4'-metilén-bis-(2-cloroanilina) y sus mezclas. Otras diaminas adecuadas incluyen 4,4'-metilén-bis(dialquilanilina),

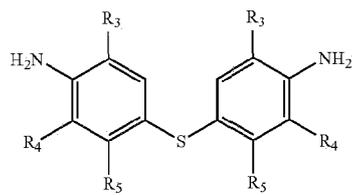
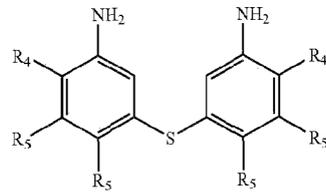
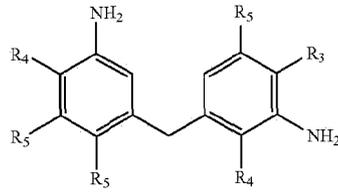
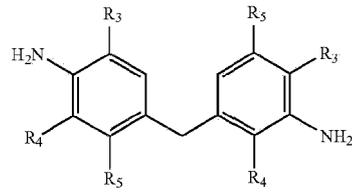
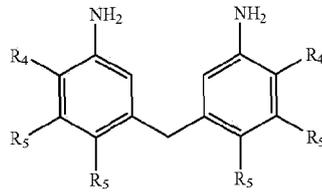
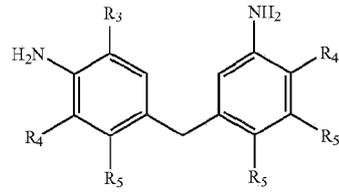
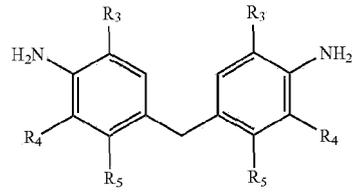
4,4'-metilen-bis(2,6-dimetilanilina), 4,4'-metilen-bis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metilen-bis(2-etil-6-metilanilina), 4,4'-metilen-bis(2,6-diisopropilanilina), 4,4'-metilen-bis(2-isopropil-6-metilanilina) y/o 4,4'-metilen-bis(2,6-dietil-3-cloroanilina).

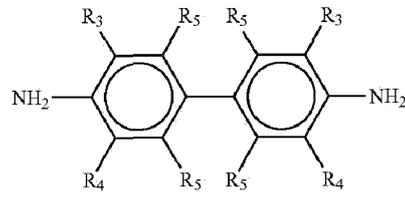
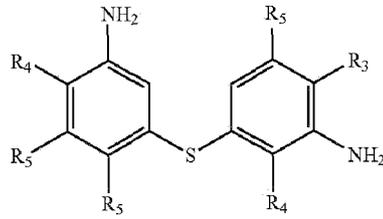
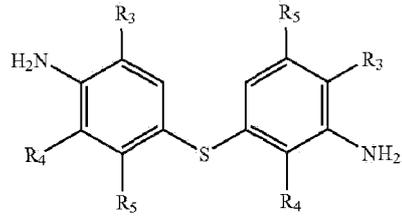
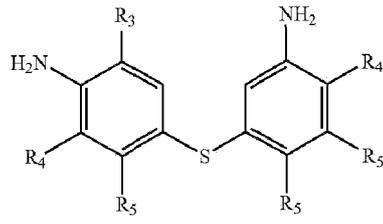
5 Además, ejemplos no limitantes de poliaminas adecuadas pueden incluir etilenaminas, tales como, pero no limitado a, etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), piperazina, morfolina, morfolina sustituida, piperidina, piperidina sustituida, dietilendiamina (DEDA), 2-amino-1-etilpiperazina y sus mezclas. En ciertas realizaciones, la poliamina se pueden seleccionar entre uno o más isómeros de dialquil-C₁-C₃-toluendiamina, tales como, pero no limitado a, 3,5-dimetil-2,4-toluendiamina, 3,5-dimetil-2,6 -toluendiamina, 3,5-dietil-2,4-toluendiamina, 3,5-dietil-2,6-toluendiamina, 3,5-
10 diisopropil-2,4-toluendiamina, 3,5-diisopropil-2,6-toluendiamina, y sus mezclas. En ciertas realizaciones, la poliamina puede ser metilen-dianilina o di(para-aminobenzoato) de trimetilenglicol o sus mezclas.

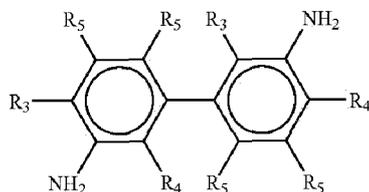
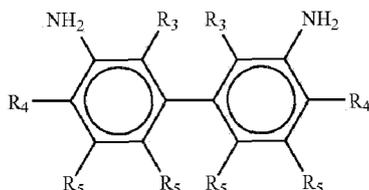
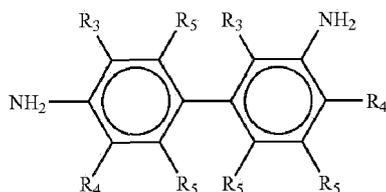
En ciertas realizaciones, la poliamina puede incluir al menos una de las siguientes estructuras generales:



En ciertas realizaciones, la poliamina puede incluir una o más metilen(bis)anilinas, uno o más sulfuros de anilina, y/o una o más bianilinas que pueden estar representadas por las siguientes estructuras generales:

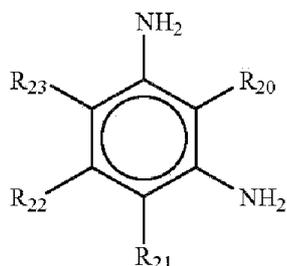






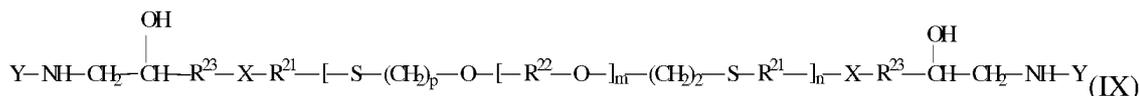
5 en la que R₃ y R₄ pueden representar cada uno independientemente alquilo C₁ a C₃, y R₅ se pueden seleccionar entre hidrógeno y halógeno, tal como, pero no limitado a, cloro y bromo.

En ciertas realizaciones, la poliamina puede incluir materiales que pueden estar representados por la siguiente estructura general:



10 en la que R₂₀, R₂₁, R₂₂ y R₂₃ se pueden seleccionar cada uno independientemente entre H, alquilo C₁ a C₃, CH₃-S- y halógeno, tal como, pero no limitado a, cloro o bromo. En ciertas realizaciones, la poliamina representada por la estructura inmediatamente precedente puede ser dietiltoluenodiamina (DETDA) en la que R₂₃ es metilo, R₂₀ y R₂₁ son cada uno etilo y R₂₂ es hidrógeno. En ciertas realizaciones, la poliamina puede ser 4,4'-metilendianilina.

15 Como se apreciará a partir de la descripción anterior, en ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden un polioéter con funcionalidad amina/hidroxilo de la estructura (IX):



20 en la que R²¹, R²², R²³, p, m y n son tal como se han definido anteriormente con respecto a la estructura (VII) e Y es un resto que contiene grupos amina, en algunos casos un resto que contiene grupos amina primaria que comprende uno o más anillos aromáticos.

25 En ciertas realizaciones, el polioéter con funcionalidad amina/hidroxilo descrito anteriormente es líquido a temperatura ambiente. Además, en ciertas realizaciones, el polioéter con funcionalidad amina/hidroxilo descrito anteriormente tiene una viscosidad, al 100 % de sólidos, no superior a 50 poises, tal como no más de 10 poises, medida a una temperatura de aproximadamente 25 °C y a una presión de 760 mm Hg determinada de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 utilizando un viscosímetro Brookfield CAP 2000. Se puede utilizar cualquier punto

final dentro de los intervalos anteriores.

En ciertas realizaciones, el polioéter con funcionalidad amina/hidroxi descrito anteriormente tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 2000 gramos por mol, tal como de 1200 a 1300 gramos por mol, el peso molecular
5 que se determina por cromatografía de permeación de gel usando un patrón de poliestireno. Se puede utilizar cualquier punto final dentro de los intervalos anteriores.

Los ejemplos de la presente invención ilustran adicionalmente métodos adecuados para preparar un polioéter con funcionalidad amina/hidroxi adecuado para su uso en la presente invención.

Además de los componentes descritos anteriormente, ciertas realizaciones de las composiciones de la presente invención incluyen materiales adicionales. Por ejemplo, las cargas útiles en ciertas realizaciones de las composiciones de la invención para una aplicación aeroespacial incluyen, por ejemplo, negro de humo y/o carbonato de calcio (CaCO₃). Las cargas de compuesto de encapsulación incluyen, de forma ilustrativa, materiales de alta
15 separación de bandas, tales como sulfuro de zinc y compuestos inorgánicos de bario. En ciertas realizaciones, las composiciones incluyen del 10 al 70 % en peso de la carga o combinación de cargas seleccionadas, tal como del 10 al 50 % en peso basado en el peso total de la composición.

El sellante y/o las composiciones de encapsulación de ciertas realizaciones de la presente invención pueden comprender uno o más promotores de adhesión. Los promotores de adhesión adecuados incluyen compuestos fenólicos tales como resina fenólica METHYLON disponible en Occidental Chemicals, organosilanos tales como silanos con funciones epoxi, mercapto o amino tales como A-187 y A-1100 disponibles en OSi Specialties. En ciertas realizaciones, se emplea un promotor de adhesión en una cantidad del 0,1 al 15 % en peso basado en el peso total de la composición.

En ciertas realizaciones, hay presente un plastificante en la composición en una cantidad que oscila del 1 al 8 por ciento en peso basado en el peso total de la formulación. Los plastificantes que son útiles en composiciones polimerizables de la invención incluyen ésteres de ftalato, parafinas cloradas, terfenilos hidrogenados, etc.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención pueden comprender además uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol isopropílico, en una cantidad que oscila, por ejemplo, del 0 al 15 por ciento en peso sobre la base del peso total de la formulación, preferentemente menos del 15 por ciento en peso y más preferentemente menos del 10 por ciento en peso.

Sin embargo, en ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención están sustancialmente libres o, en algunos casos, completamente libres, de cualquier disolvente, tal como un disolvente orgánico o un disolvente acuoso, es decir, agua. Dicho de manera diferente, en ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento de la presente invención son sustancialmente activas al 100 %. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "sustancialmente libre" significa que el material que se está describiendo está presente en la composición, si es el
40 caso, como impureza accidental. En otras palabras, el material no afecta a las propiedades de la composición. Como se usa en la presente memoria, el término "completamente libre" significa que el material que se está describiendo no está en absoluto presente en la composición.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden un colorante. 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 recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. En los recubrimientos de la presente invención se puede usar un solo colorante o una mezcla de dos o más colorantes.

Los colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los usados en la industria de la pintura y/o listados en la Asociación de Fabricantes de Color Seco (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar en los recubrimientos mediante el uso de un vehículo de molturación, tal como un
55 vehículo de molturación de acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la técnica.

Ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmentos incluyen, pero no se limitan a, carbazol dioxazina pigmento en bruto, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo de sal (lacas), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolopirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirrimidina, flannahrona, piridona, anhantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol (rojo DPPBO), dióxido de titanio, negro de humo y sus mezclas. Los términos "pigmento" y "carga coloreada" se pueden usar indistintamente.

Los colorantes de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, aquellos que son a base de disolventes y/o de agua tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Los tintes de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en vehículos acuosos o miscibles con agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el mercado en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles en el mercado de la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

5 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 de nanopartículas altamente dispersos y/o partículas de colorante que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes
10 que tienen un tamaño de partícula inferior a 150 nm, tal como inferior a 70 nm, o inferior a 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir moliendo solución madre de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de molienda con un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas y métodos para fabricarlas se identifican en la patente de Estados Unidos n.º 6.875.800 B2, que se incorpora en la presente memoria como referencia. Las dispersiones de nanopartículas también pueden producirse por cristalización, precipitación,
15 condensación en fase gaseosa y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de las nanopartículas dentro del recubrimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas recubiertas de resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas recubiertas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la nanopartícula. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas recubiertas con resina y métodos para fabricarlas se identifican en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. 2005-0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, la solicitud provisional de EE.UU. n.º 60/482167 presentada el 24 de junio de 2003 y la solicitud de patente de EE.UU. n.º de serie 11/337.062, presentada el 20 de enero de 2006, que también se incorpora en la presente memoria como referencia.

25 Las composiciones de efectos especiales de ejemplo que se pueden usar en las composiciones de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En una realización no limitante, las
30 composiciones de efecto especial pueden producir un cambio de color, de manera que el color del recubrimiento cambia cuando el recubrimiento se observa a ángulos diferentes. Las composiciones de efecto de color de ejemplo se identifican en la patente de Estados Unidos n.º 6.894.086, incorporada en la presente memoria como referencia. Las composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido
35 y/o cualquier composición en la que la interferencia resulta de un diferencial de índice de refracción dentro del material y no debido al índice de refracción diferencial 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 deseado. El colorante puede comprender del 1 al 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal
40 como del 3 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso, con porcentaje en peso basado en el peso total de las composiciones.

En ciertas realizaciones, el politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o el poliuretano con funcionalidad isocianato y el politioéter con funcionalidad amina/hidroxi se combinan en cantidades tales que la proporción de moles de politioéter-poliuretano y/o poliuretano con funcionalidad isocianato a politioéter con funcionalidad amina/hidroxi es superior a 2:1, en algunos casos de al menos 2,5:1, en algunos casos de al menos 3:1 y/o en algunos casos no más de 5:1, en algunos casos no más de 4,5:1 y en otros casos, no más de 4: 1.

En ciertas realizaciones, las composiciones, tales como las composiciones sellantes descritas anteriormente, se conforman como composiciones de envases múltiples, tales como composiciones de dos envases, en las que un envase comprende el politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o el poliuretano con funcionalidad isocianato y el segundo envase comprende el politioéter con funcionalidad amina/hidroxi descrito anteriormente. Los aditivos descritos anteriormente y otros materiales se pueden añadir a cualquiera de los envases según se desee o sean necesarios. Los dos envases simplemente se mezclan en el momento o cerca del momento de uso.

50 Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar a cualquiera de varios sustratos. Los sustratos comunes a los que se aplican las composiciones de la presente invención pueden incluir formas de titanio, acero inoxidable, aluminio, anodizado, imprimado, recubierto orgánicamente y sus formas recubiertas con cromato, epoxi, uretano, grafito, compuesto de fibra de vidrio, KEVLAR®, acrílicos y policarbonatos.

60 Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior por cualquier proceso de recubrimiento adecuado conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, por recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rodillo directo, recubrimiento por rodillo inverso, recubrimiento por cortina, recubrimiento por pulverización, recubrimiento con cepillo, recubrimiento al vacío y sus combinaciones. El método y aparato para aplicar la composición al sustrato se puede determinar, al menos en parte,
65 por la configuración y el tipo de material de sustrato.

En ciertas realizaciones, sin embargo, las composiciones de la presente invención son particularmente adecuadas para su aplicación por pulverización y, por tanto, son composiciones pulverizables, incluso cuando están sustancial o completamente exentas de compuestos orgánicos volátiles. Como se usa en la presente memoria, el término "pulverizable" se refiere a composiciones que pueden aplicarse en una película continua que se adhiere a un sustrato en una sola pasada usando una pistola de pulverización, tal como una pistola de pulverización de alto volumen y baja presión (HVLP) tal que la película proporciona una capa lo suficientemente gruesa (que se cree que es de aproximadamente 20 a 120 milésimas de pulgada) para evitar la fuga de los contenidos fuera del depósito de combustible de una aeronave durante las condiciones ambientales experimentadas por el depósito de combustible.

5 Las formulaciones de sellado o encapsulado anteriores a menudo se curan a temperatura y presión ambiente, sin embargo las formulaciones generalmente se pueden curar a una temperatura en el intervalo de 0 °C a 100 °C. Sorprendentemente se ha descubierto que, al menos en algunas realizaciones de la presente invención, las composiciones sellantes que comprenden un polioéter y que: (a) están sustancialmente libres de compuestos orgánicos volátiles; (b) son pulverizables; y (c) son resistentes al combustible. Como resultado, la presente invención también se refiere a tales composiciones sellantes.

10 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "resistente al combustible" significa que las composiciones de la presente invención, cuando se aplican a un sustrato y se curan, pueden proporcionar un sellante curado que tiene un porcentaje de dilatación volumétrica no superior al 40 %, en algunos casos no superior al 25 %, en algunos casos no superior al 20 % después de su inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y a presión ambiente en el fluido de referencia a chorro (JRF) de tipo 1 de acuerdo con métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 o AMS 3269, incorporado en la presente memoria como referencia. El fluido de referencia a chorro JRF de tipo 1, tal como se emplea en la presente memoria para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (véase AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989), § 3.1.1 y siguientes, disponible en la SAE (Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa.) (que se incorpora en la presente memoria como referencia):

	Tolueno	28 ± 1 % en volumen
	Ciclohexano (técnico)	34 ± 1 % en volumen
	Isooctano	38 ± 1 % en volumen
30	Disulfuro de dibutilo terciario (dulce médico)	1 ± 0,005 % en volumen

En ciertas realizaciones, los sellantes curados de la presente invención tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) que no es superior a -50 °C, en algunos casos de -50 °C a -60 °C, según se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

35 En ciertas realizaciones, los sellantes curados de la presente invención tienen buena flexibilidad a baja temperatura según se determina por métodos conocidos, por ejemplo, mediante los métodos descritos en la norma AMS (Especificación de material Aeroespacial) 3267 §4.5.4.7, MIL-S (Especificación militar) - 8802E §3.3.12 y MIL-S-29574, y por métodos similares a los descritos en la norma ASTM (Sociedad americana para ensayos y materiales) D522-88, las cuales se incorporan en la presente memoria como referencia. Las formulaciones curadas que tienen una buena flexibilidad a baja temperatura son deseables en aplicaciones aeroespaciales debido a que las formulaciones están sometidas a amplias variaciones en las condiciones ambientales, tales como temperatura y presión, y condiciones físicas tales como la contracción y expansión y la vibración de las juntas.

45 En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención también se curan relativamente rápido bajo condiciones ambientales. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, las composiciones sellantes proporcionan una película libre de adherencia en no más de 1 hora, en algunos casos no más de media hora, después de la aplicación y el curado en condiciones ambientales. Para los efectos de la presente invención, el tiempo libre de adherencia se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en el § 3.6.8 del procedimiento de ensayo AS5127/1, § 5.8 de AMS 3265B.

55 En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención proporcionan un sellante curado que tiene un alargamiento de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 500 psi cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en el § 3.3.17.1 de AMS 3279, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 7.7.

En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención proporcionan un sellante curado que tiene una resistencia al cizallamiento de la capa superior a 200 psi, en algunos casos al menos 400 psi cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en BSS 7272.

60 Como debería ser evidente a partir de la descripción anterior, la presente invención también se refiere a métodos para sellar una abertura utilizando una composición de la presente invención. Estos métodos comprenden (a) aplicar una composición de la presente invención a una superficie a sellar y abrir; y (b) permitir que la composición se cure, por ejemplo, bajo condiciones ambientales. Como se apreciará también, la presente invención también se refiere a vehículos aeroespaciales que comprenden al menos una superficie recubierta con una composición de recubrimiento de la presente invención, así como a vehículos aeroespaciales que comprenden al menos una abertura sellada con una composición sellante de la presente invención.

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

5

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de polioéter protegido terminalmente con mercaptano

10 Se cargó un matraz de 4 bocas de 5 litros con 2254,49 g (12,37 mol) de dimercaptodioxaoctano (DMDO). El matraz se enjuagó con nitrógeno, el contenido se calentó a 60 °C y, bajo agitación, se añadió una solución de 1,61 g (0,008 mol) de iniciador radicalario Vazo-67 [2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)] en 1771,35 g (11,20 mol) de éter divinílico de dietilenglicol (DEG-DVE) durante un periodo de 5,5 horas mientras se mantenía la temperatura a 60-65 °C. La mezcla se agitó entonces a 70 °C durante 1,5 horas más. Para completar la reacción, se añadieron nueve porciones de Vazo-67 (cada una de 0,901 g, 0,0046 mol) a intervalos de una hora mientras se mantenía la temperatura de la mezcla de reacción a 70 °C. El contenido se calentó a 90 °C durante 2 h, se enfrió a 70 °C y se evacuó a 10 mm Hg durante 1 hora para dar un polioéter líquido amarillo débil (4025,84 g, Rendimiento: 100 %); que tiene un peso equivalente de 1702 y una viscosidad de 54 poises (medida a una temperatura de aproximadamente 25 °C y a una presión de aproximadamente 760 mm Hg de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 usando un viscosímetro Brookfield CAP 2000).

Ejemplo 2: Síntesis de polioéter protegido terminalmente con isocianato

25 Se cargó un matraz de 4 litros de 5 litros con 1932,62 g (0,59 mol) del polioéter protegido terminalmente mercaptano del Ejemplo 1, se evacuó el matraz de reacción a 1 mm de Hg durante 0,5 horas y se liberó vacío bajo nitrógeno. Se añadió Rubinate 9433 (1210,44 g, 4,54 mol, diisocianato de difenilmetano modificado, un producto de Huntsman International) y se mezcló durante 15 min. Se añadió Polycat 8 (0,94 g, 0,008 mol, N,N-dimetilciclohexilamina, un producto de Air Products) como catalizador base. Se desarrolló una exotermia suave y se elevó la temperatura de reacción a 37 °C. Sin calentamiento externo, se continuó la agitación a 37-39 °C durante 30 0,75 h. La mezcla de reacción se calentó a 39-50 °C durante 2 h. El peso equivalente de mercaptano de la mezcla de reacción era de 117.660 en esta etapa. La mezcla de reacción se evacuó a 46 °C/10 mm Hg durante 1 hora. Después de liberar el vacío bajo nitrógeno, se añadió cloruro de benzoílo (1,26 g, 0,009 mol), un estabilizante, y se agitó durante 10 min. El producto de reacción era de color amarillo; tiene un peso equivalente de NCO de 415 y una viscosidad de 148 poises (medida a una temperatura de aproximadamente 25 °C y a una presión de aproximadamente 760 mm Hg de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 usando un viscosímetro Brookfield CAP 2000).

Ejemplo 3: Síntesis de polioéter protegido terminalmente con amina

40 Un matraz de 4 bocas de 3 litros se cargó con 1703,46 (1,47 mol) de Permapol® I-5534, un polioéter protegido terminalmente con epoxi comercializado por PRC-DeSoto International, Inc., y 628,52 (2,94 mol) de Ethacure 300, una diamina de Huntsman Inc. El contenido se mezcló bajo vacío (10 mm Hg) durante 0,25 h. Se añadió Polycat 8 (0,47 g, 0,0037 mol) y la mezcla se calentó a 84-92 °C durante 10 h. El producto era de color marrón claro y tenía una viscosidad de 6 poises (medida a una temperatura de aproximadamente 25 °C y a una presión de aproximadamente 760 mm Hg de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 utilizando un viscosímetro Brookfield CAP 2000).

Ejemplo 4: Preparación de la formulación sellante pulverizable

50 La Parte A de la composición sellante se preparó mezclando 300 gramos del polioéter protegido terminalmente con isocianato del Ejemplo 2 con 85 gramos de caprolactona. La Parte B de la composición sellante se preparó mezclando 191,6 gramos del polioéter del Ejemplo 3 con 2,9 gramos de pasta de pigmento negro y 2,5 gramos de Silquest A-1100 (γ -aminopropiltriethoxisilano, comercializado por OSi Specialties).

55 El sellante se preparó para su análisis mezclando la Parte A y la Parte B en los pesos indicados anteriormente o pulverizando a través de un mezclador estático a 2 partes de A a 1 parte de B en volumen. Un sellante preparado a partir de la composición anterior exhibió las propiedades expuestas en la Tabla 1.

TABLA 1

Probado de acuerdo con métodos en SAE AS5127/1 (excepto como se indica)	
Propiedad	Resultado
Tiempo de aplicación	10 minutos
tiempo libre de adherencia	40 minutos
Curado estándar	<1 hora

ES 2 634 154 T3

Gravedad específica	1,21
Dureza a 14 días	80 Shore A
Aumento de volumen	16 %
<u>Tracción y alargamiento</u>	
Curado estándar	589 psi 305 %
7 días a 60 °C en JRF tipo I	779 psi 277 %
7 días a 120 °C	1203 psi 119 %
7 días en 3 % de NaCl	807 psi 342 %
<u>Adhesión por pelado y cizallamiento</u>	
	Probado a la especificación Boeing BSS 7272 en panel Mil C-27725
Curado estándar	590 psi
7 días a 60 °C en JRF tipo I	367 psi
7 días 60 °C JRF, 1 día a 50 °C, 7 días 120 °C	923 psi
7 días a 120 °C	333 psi

Aunque anteriormente se han descrito realizaciones particulares de esta invención con fines de ilustración, será evidente para los expertos en la técnica que se pueden hacer numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

5

REIVINDICACIONES

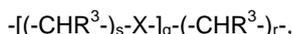
1. Una composición sellante que comprende un polioéter, en donde la composición sellante:

- 5 (a) está sustancialmente libre de compuestos orgánicos volátiles;
 (b) es pulverizable, es decir, la composición puede aplicarse en una película continua que se adhiere a un sustrato en una sola pasada usando una pistola de pulverización de tal manera que la película proporcione una capa que tiene un espesor de 506 μm a 3.048 μm (20 a 120 mils); y
 10 (c) es resistente al combustible, es decir, la composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, proporciona un sellante curado que tiene un porcentaje de dilatación volumétrica no superior al 40 % después de inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y a presión ambiente en fluido de referencia de chorro (JRF) de tipo 1 de acuerdo con métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 o AMS 3269 y en la que el polioéter comprende
- 15 - un polioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o un poliuretano con funcionalidad isocianato que son el producto de reacción de un polioéter con funcionalidad tiol y un compuesto con funcionalidad isocianato y
 - un polioéter con funcionalidad amina/hidroxi.

20 2. La composición sellante de la reivindicación 1, en la que el polioéter con funcionalidad tiol tiene la estructura:

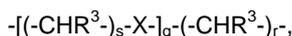


25 en la que cada R¹ independientemente indica un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo ramificado C₂₋₆, un grupo alquilenoxi, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, un grupo heterocíclico, o



30 en la que

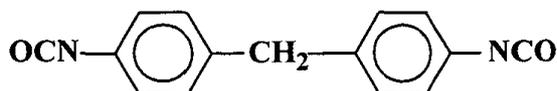
- s es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 6,
 q es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 5,
 r es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 10,
 cada R³ es independientemente hidrógeno o metilo, y
 35 cada X indica independientemente O, S, o -NHR-, en donde
 R indica H o metilo; cada R² indica independientemente metileno, un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo ramificado C₂₋₆, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un alquilocicloalquileo C₆₋₁₄, un grupo heterocíclico o



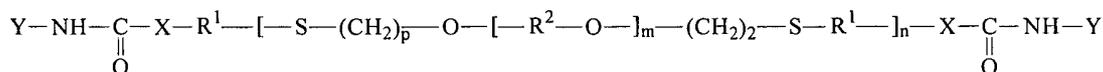
40 en la que

- s, q, r y X son como se han definido anteriormente;
 m es un número racional que tiene un valor comprendido entre 0 y 50;
 45 n es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 60; y
 p es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 6.

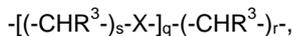
3. La composición sellante de la reivindicación 1, en la que el compuesto con funcionalidad isocianato comprende



50 4. La composición sellante de la reivindicación 1, en la que el polioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o el poliuretano con funcionalidad isocianato tienen la estructura:

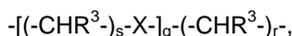


55 en la que cada R¹ indica independientemente un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo ramificado C₂₋₆, un grupo alquilenoxi, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, un grupo heterocíclico, o



60 en la que

s es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 6,
 q es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 5,
 r es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 10,
 cada R³ es independientemente hidrógeno o metilo, y
 cada X indica independientemente O, S, o -NHR-, en donde
 R indica H o metilo;
 cada R² indica independientemente metileno, un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo ramificado C₂₋₆, un
 grupo cicloalquileo C₆₋₈, un alquilcicloalquileo C₆₋₁₄, un grupo heterocíclico o



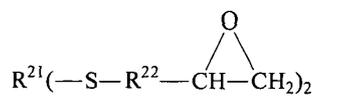
en la que

s, q, r y X son como se han definido anteriormente;
 m es un número racional que tiene un valor comprendido entre 0 y 50;
 n es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 60;
 p es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 6;
 cada X es independientemente O o S; y
 cada Y es independientemente un resto que contiene grupos isocianato.

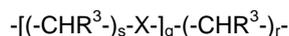
5. La composición sellante de la reivindicación 1, en la que el politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y el
 politioéter con funcionalidad amina/hidroxi, respectivamente, tienen una viscosidad al 100 % de sólidos no superior a
 400 y a 50 poises, respectivamente, a una temperatura de aproximadamente 25 °C y a una presión de
 aproximadamente 760 mm Hg determinada de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 utilizando un
 viscosímetro Brookfield CAP 2000.

6. La composición sellante de la reivindicación 1, en la que el politioéter con funcionalidad amina/hidroxi es el
 producto de reacción de politioéter con funcionalidad epoxi y una poliamina.

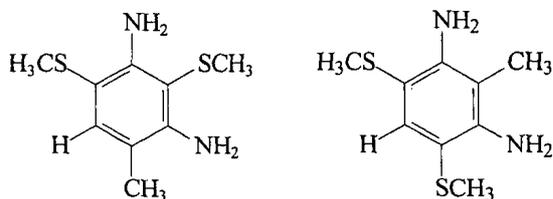
7. La composición sellante de la reivindicación 6, en la que el politioéter con funcionalidad epoxi tiene la estructura:



en la que R²¹ indica un grupo n-alquileo C₂₋₁₀; un grupo alquileo ramificado C₂₋₆; un grupo alquilenoxi; un grupo
 cicloalquileo C₆₋₈; un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀; un grupo heterocíclico; o



en la que s es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un
 valor comprendido entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 10, R³ es hidrógeno
 o metilo y X representa O, S, o -NR²-, en donde R indica un grupo alquilo; y cada R²² es un grupo de unión divalente
 y/o la poliamina comprende:



o una de sus mezclas.

8. La composición sellante de la reivindicación 1, en la que el politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o
 el poliuretano con funcionalidad isocianato y el politioéter protegido terminalmente con amina/hidroxi están presentes
 en cantidades tales que la proporción de moles de politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o
 poliuretano con funcionalidad isocianato a politioéter protegido terminalmente con amina/hidroxi es mayor de 2:1.

9. Una composición multicomponente que comprende:

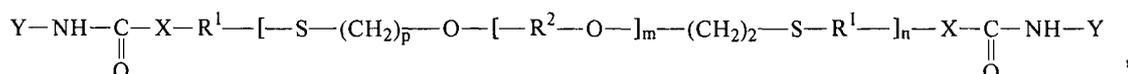
(a) un primer componente que comprende un politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o un

poliuretano con funcionalidad isocianato que son el producto de reacción de un politioéter con funcionalidad tiol y un compuesto con funcionalidad isocianato; y
 (b) un segundo componente que comprende un politioéter con funcionalidad amina/hidroxi.

5 10. La composición multicomponente de la reivindicación 9, en donde cuando se deposita sobre un sustrato y se cura, la composición proporciona un sellante aeroespacial resistente al combustible.

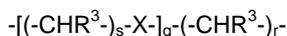
11. La composición multicomponente de la reivindicación 9, en la que el politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o el poliuretano con funcionalidad isocianato tienen la estructura:

10



en la que

15 cada R¹ indica independientemente un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo ramificado C₂₋₆, un grupo alquilenoxi, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo cicloalquileo C₆₋₁₀, un grupo heterocíclico,



en la que

20

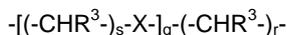
s es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 6,
 q es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 5,
 r es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 10,
 cada R³ es independientemente hidrógeno o metilo, y

25

cada X indica independientemente O, S, o -NHR-, en donde
 R indica H o metilo;

cada R² independientemente indica metileno, un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo ramificado C₂₋₆, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₄, un grupo heterocíclico, o

30



en la que

35

s, q, r y X son como se han definido anteriormente;

m es un número racional que tiene un valor comprendido entre 0 y 50;

n es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 60;

p es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 6;

cada X es independientemente O o S; y

cada Y es independientemente un resto que contiene grupos isocianato.

40

12. La composición multicomponente de la reivindicación 9, en la que el politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o el poliuretano con funcionalidad isocianato tienen una viscosidad, al 100 % de sólidos, no superior a 400 poises a una temperatura de aproximadamente 25 °C y a una presión de aproximadamente 760 mm Hg determinada de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 utilizando un viscosímetro Brookfield CAP 2000.

45

13. La composición multicomponente de la reivindicación 9, en la que el politioéter con funcionalidad amina/hidroxi tiene una viscosidad, al 100 % de sólidos, no superior a 50 poises, medida a una temperatura de aproximadamente 25 °C y a una presión de aproximadamente 760 mm Hg determinada de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 utilizando un viscosímetro Brookfield CAP 2000.

50

14. La composición multicomponente de la reivindicación 9, en la que el primer componente y el segundo componente se combinan de manera que el politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato y/o el poliuretano con funcionalidad isocianato y el politioéter con funcionalidad amina/hidroxi se combinen en cantidades tales que la relación de moles de politioéter-poliuretano con funcionalidad isocianato a politioéter protegido terminalmente con amina/hidroxi es superior a 2:1.

55

15. Un vehículo aeroespacial que comprende una abertura al menos parcialmente sellada con un sellante depositado a partir de la composición sellante de las reivindicaciones 1 o 9.