

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 480**

51 Int. Cl.:

C08G 75/00 (2006.01)

B05D 3/02 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C08L 81/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2014** **PCT/US2014/020587**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014** **WO14164103**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2014** **E 14712918 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017** **EP 2970589**

54 Título: **Politioéteres curables por radiación con enlace a base de alquino**

30 Prioridad:

13.03.2013 US 201361779485 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
23.11.2017

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)
3M Center, Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**YE, SHENG;
WRIGHT, ROBIN E.;
ZOOK, JONATHAN D. y
DEMOSS, SUSAN E.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 643 480 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

Politioéteres curables por radiación con enlace a base de alquino

5 Campo de la descripción

La presente descripción se refiere a ciertos polímeros de politioéter, a composiciones que son curables por radiación para dar polímeros de politioéter y a sellos y sellantes que comprenden los mismos.

10 El documento US-2012/0040104 se refiere a métodos para preparar un sellante curado que comprende: (a) depositar una composición de sellante no curada sobre un sustrato; y (b) exponer la composición de sellante no curada a radiación actínica para proporcionar un sellante curado. En estos métodos, la composición de sellante no curada comprende: (i) un politioéter terminado en tiol; y (ii) un polieno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo.

15 El documento US-5.912.319 se refiere a polímeros de politioéter líquidos que tienen buena flexibilidad a baja temperatura y resistencia a combustibles cuando se curan. La invención se refiere también a métodos para preparar los polímeros haciendo reaccionar politioles con dienos oxigenados (divinil éteres) que eliminan sustancialmente los subproductos cíclicos condensados de mal olor.

20 El documento US-2004/0247792 se refiere a polímeros de politioéter, a composiciones curables de polímeros de politioéter, a procesos para producir polímeros de politioéter, y al uso de polímeros de politioéter en sellantes, en donde los polímeros de politioéter y las composiciones curables son líquidos a una temperatura de 20 °C o inferior.

25 Sumario de la descripción

La presente invención se define tal como en las reivindicaciones adjuntas. En particular, la presente descripción proporciona una composición que es curable por radiación para dar un polímero de politioéter, que comprende: a) al menos un monómero de ditiol; b) al menos un monómero de dieno; c) al menos un monómero de poliino que comprende al menos dos grupos etino; y d) al menos un fotoiniciador. En algunas realizaciones, la composición puede comprender adicionalmente c) al menos una resina epoxídica.

35 En otro aspecto, la presente solicitud describe una composición que es curable por radiación para dar un polímero de politioéter, que comprende: a) al menos un monómero de ditiol; b) al menos un monómero de dieno; c) al menos un monómero de diino; y d) al menos un fotoiniciador. En algunas realizaciones, la composición puede comprender adicionalmente e) al menos una resina epoxídica.

40 En otro aspecto, la presente solicitud describe una composición que es curable por radiación para dar un polímero de politioéter, que comprende: f) al menos un polímero de politioéter terminado en tiol; g) al menos un monómero de diino; y h) al menos un fotoiniciador. En algunas realizaciones, el polímero de politioéter terminado en tiol comprende grupos hidróxido colgantes.

45 En algunas realizaciones, las composiciones que se describen en la presente memoria pueden comprender adicionalmente una carga, en algunas realizaciones una carga nanoparticulada. En algunas realizaciones, la composición puede comprender adicionalmente carbonato de calcio. En algunas realizaciones, la composición puede comprender adicionalmente carbonato de calcio nanoparticulado.

50 En algunas realizaciones, las composiciones que se describen en la presente memoria cambian visiblemente de color con el curado. En algunas realizaciones, las composiciones que se describen en la presente memoria son curables mediante una fuente de luz actínica. En algunas realizaciones, las composiciones que se describen en la presente memoria son curables mediante una fuente de luz azul. En algunas realizaciones, las composiciones que se describen en la presente memoria son curables mediante una fuente de luz UV.

55 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un sellante que comprende cualquiera de las composiciones que se describen en la presente memoria. En algunas realizaciones, el sellante es transparente. En algunas realizaciones, el sellante es translúcido.

60 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un polímero de politioéter obtenido mediante curado por radiación de cualquiera de las composiciones curables por radiación que se describen en la presente memoria. En algunas realizaciones, el polímero de politioéter tiene una Tg inferior a -55 °C. En algunas realizaciones, el polímero de politioéter muestra una alta resistencia a combustible de aviación caracterizada por un hinchamiento en volumen inferior al 30 % y un aumento de peso inferior al 20 % cuando se mide de acuerdo con la Norma internacional AS5127/1 de la Sociedad de Ingenieros de Automoción (SAE).

65

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un sello que comprende cualquiera de los polímeros de politioéter que se describen en la presente memoria. En algunas realizaciones, el sello es transparente. En algunas realizaciones, el sello es translúcido.

5 Descripción detallada

La presente descripción proporciona polímeros de politioéter curables por radiación que incluyen enlaces de alquino que pueden ser particularmente útiles como materiales sellantes debido a características tales como una baja T_g y una alta resistencia a disolventes tales como combustible de aviación.

10 En algunas realizaciones, la presente descripción se refiere a sellantes de politioéter a base de mercaptano que contienen fotoiniciadores de radicales. En algunas realizaciones, la presente descripción se refiere a sellantes que pueden curarse a demanda en un proceso de una sola etapa en segundos mediante fuentes de radiación UV/LED. En algunas realizaciones, los sellantes incluyen cargas. En algunas realizaciones, los sellantes excluyen cargas. En algunas realizaciones, la formulación de sellante contiene un monómero a base de mercaptano (tal como un ditiol) u oligómero (tal como un polisulfuro o politioéter lineal), un dieno o divinil éter, un diino, y un fotoiniciador de radicales (tal como Irgacure 819). En algunas realizaciones, la formulación de sellante incluye una resina epoxídica. En algunas realizaciones, la formulación de sellante incluye carbonato de calcio o carbonato de calcio nanoparticulado. Mediante la exposición a una luz de aproximadamente 450 nm, estos compuestos son curables en segundos dando un caucho con propiedades de resistencia a combustible y baja temperatura de transición vítrea (aproximadamente - 60 °C). Como resultado, el uso de las presentes formulaciones de sellante tiene el potencial de acelerar la fabricación.

25 En algunas realizaciones, el sellante de acuerdo con la presente descripción puede proporcionar simultáneamente una larga vida de aplicación y curarse a demanda. En algunas realizaciones, el sellante de acuerdo con la presente descripción muestra propiedades favorables de resistencia a disolventes y a combustible. En algunas realizaciones, el sellante de acuerdo con la presente descripción muestra propiedades favorables de resistencia térmica.

30 En algunas realizaciones, el usuario aplica el sellante de acuerdo con la presente descripción como una formulación líquida monocomponente a la estructura que requiere sellarse. En algunas realizaciones, el usuario aplica el sellante de acuerdo con la presente descripción como una formulación líquida multicomponente a la estructura que requiere sellarse. En algunas realizaciones, el sellante permanece líquido y utilizable hasta que el usuario aplica una fuente externa de radiación electromagnética (EM). Puede usarse cualquier fuente adecuada de radiación EM, más típicamente seleccionada de radiación actínica, azul y/o UV. Con la aplicación de la radiación EM externa, entonces el sellante líquido se cura o reticula. En algunas realizaciones, el sellante se cura o reticula dando un sólido al menos parcialmente elastomérico en menos de un minuto.

Esta descripción es útil en sellantes y, en particular, para la industria aeroespacial.

40 Los objetivos y ventajas de esta descripción se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, pero los materiales y cantidades particulares de los mismos enumerados en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no deberían interpretarse como indebidamente limitadores de esta descripción.

Ejemplos

45 Salvo que se indique otra cosa, todos los reactivos se obtuvieron o pueden obtenerse de Sigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouri, EE. UU., o pueden sinterizarse por métodos conocidos. Salvo que se indique otra cosa, todas las relaciones son en porcentaje en peso.

50 Se usan las siguientes abreviaturas para describir los ejemplos:

°C:	grados centígrados
cm:	centímetro
LED:	diodo emisor de luz
mm:	milímetro
nm:	nanómetro
T _g :	temperatura de transición vítrea
W:	vatio

Materiales.

55 Las abreviaturas para los reactivos usados en los ejemplos son tal como sigue:

DMDO:	1,8-Dimercapto-3,6-dioxaoctano, obtenido de Arkena, Inc., King of Prussia, Pennsylvania.
DVE-2:	Dietilenglicol divinil éter, obtenido de BASF Corp., Florham Park, New Jersey.
DVE-3:	Trietilenglicol divinil éter, obtenido con la denominación comercial "RAPI-CURE DVE-3" de

Ashland Specialty Ingredients, Wilmington, Delaware.
 E-8220: Un diglicidil éter de bisfenol F, obtenido con la denominación comercial "EPALLOY 8220" de Emerald Performance Materials, LLC, Cuyahoga Falls, Ohio.
 HDY: 1,6-heptadiino, obtenido de GFS Chemicals, Inc., Powell, Ohio.
 I-819: Óxido de fenil-bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, obtenido con la denominación comercial "IRGACURE 819" de BASF Corp., Florham Park, New Jersey.
 NCC: Carbonato de calcio nanoparticulado (70 - 100 nm), obtenido con la denominación comercial "SOCAL 31" de Solvay Chemicals, Inc., Houston, Texas.
 ODY: 1,7-octadiino, obtenido de ChemSampCo, Inc., Trenton, New Jersey.
 PTE: Un polímero de politioéter líquido preparado tal como sigue. En un matraz de fondo redondo de 5 litros equipado con un agitador impulsado por aire, un termómetro y un condensador se añadieron 167,1 gramos (0,51 moles) de E-8220 y 1.641 gramos (9,0 mol) de DMDO. Tras varios minutos de agitación se exoterma la mezcla hasta 45 °C. Tras 30 minutos más, la temperatura del matraz se aumentó 75 °C y se añadió gota a gota una mezcla de 1.428,1 gramos (7,1 moles) de DVE-3, 50,7 gramos (0,2 moles) de TAC y 13,1 gramos (0,07 moles) de VAZO-67. La reacción avanzó sustancialmente hasta compleción proporcionando 3.300 gramos de polímero de politioéter.
 TAC: Cianurato de trialilo, obtenido de Sartomer, Inc., Exton, Pennsylvania.
 VAZO-67: 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo, obtenido con la denominación comercial "VAZO-67" de E.I. du Dupont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware.

Ejemplo 1

5 Se preparó una composición de politioéter curable tal como sigue. Se cargó un vial de vidrio de color ámbar de 40 ml con 7,000 gramos de DMDO, 5,212 gramos de DVE-2, 0,125 gramos de I-819 y 0,251 gramos de HDY a 21 °C. Entonces se selló el vial y se colocó sobre un molino de rodillos de laboratorio durante 10 minutos hasta que se hubo disuelto el I-819.

Ejemplo 2.

10 Se preparó una composición de politioéter curable como se describe de manera general en el Ejemplo 1, en donde después de haberse disuelto la resina y el iniciador, se dispersaron de manera homogénea 1,888 gramos de NCC en la composición por medio de un mezclador de alta velocidad durante 1 minuto.

Ejemplo 3.

15 Se preparó una composición de politioéter curable como se describe de manera general en el Ejemplo 1, en donde el HDY se sustituyó por 0,289 gramos de ODY.

Ejemplo 4.

20 Se preparó una composición de politioéter curable como se describe de manera general en el Ejemplo 3, en donde después de haberse disuelto la resina y el iniciador, se dispersaron de manera homogénea 1,894 gramos de NCC en la composición por medio de un mezclador de alta velocidad durante 1 minuto.

Ejemplo 5.

25 Se cargó un vial de vidrio de color ámbar de 40 ml con 10,000 gramos de PTE, 0,102 gramos de I-819 y 0,172 gramos de HDY a 21 °C. Entonces se selló el vial y se colocó sobre un molino de rodillos de laboratorio durante 12 horas hasta que se hubo disuelto el I-819.

Ejemplo 6.

30 Se preparó una composición de politioéter curable como se describe de manera general en el Ejemplo 5, en donde después de haberse disuelto la resina y el iniciador, se dispersaron de manera homogénea 1,545 gramos de NCC en la composición por medio de un mezclador de alta velocidad durante 1 minuto.

Ejemplo 7.

40 Se preparó una composición de politioéter curable como se describe de manera general en el Ejemplo 5, en donde el HDY se sustituyó por 0,198 gramos de ODY.

Ejemplo 8.

45 Se preparó una composición de politioéter curable como se describe de manera general en el Ejemplo 7, en donde después de haberse disuelto la resina y el iniciador, se dispersaron de manera homogénea 1,545 gramos de NCC en la composición por medio de un mezclador de alta velocidad durante 1 minuto.

Ejemplo 9.

Se preparó una composición de politioéter curable como se describe de manera general en el Ejemplo 3, en donde la cantidad de I-819 se aumentó hasta 0,250 gramos.

Ejemplo 10.

Se preparó una composición de politioéter curable como se describe de manera general en el Ejemplo 9, en donde después de haberse disuelto la resina y el iniciador, se dispersaron de manera homogénea 1,913 gramos de NCC en la composición por medio de un mezclador de alta velocidad durante 1 minuto.

Se vertieron muestras en un molde de caucho de silicona de 2 cm por 2 cm nominales de varias alturas, a 21 °C y se curaron mediante exposición, de acuerdo con los tiempos mostrados en la Tabla 1, a una de las siguientes fuentes de luz actínica:

un LED de 4 W/cm², 395 nm, modelo "STARFIRE MAX" de Phoseon Technology, Hillsboro, Oregon, a una distancia de 2,54 cm, o

un LED de 455 nm, modelo "CF2000", obtenido de Clearstone Technologies, Inc., Minneapolis, Minnesota, a una distancia de 0,635 cm.

Métodos de ensayo.

Se usaron los siguientes métodos de ensayo para evaluar las muestras curadas:

Dureza Shore A: medida usando un durómetro modelo "1600", obtenido de Rex Gauge Company, Inc., Buffalo Grove, Illinois.

T_g: medida usando un calorímetro diferencial de barrido modelo "DSC Q2000", obtenido de TA Instruments, New Castle, Delaware.

Resistencia a combustible de aviación: medida de acuerdo con la Norma internacional AS5127/1 de la Sociedad de Ingenieros de Automoción (SAE), en donde se sumergieron las muestras en Jet Reference Fluid Tipo 1 (JRF1) (fluido de referencia de aviación) durante 7 días a 60 °C, después de lo cual se determinaron el % de hinchamiento y el % de aumento de peso de la muestra. La composición de JRF1 se define por la norma AMS2629 de SAE.

Cambio de color: medido antes y después del curado usando un colorímetro modelo "MINISCAN XE PLUS D/8S", en modo D65/10*, obtenido de Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, Virginia.

Los resultados mostrados en la Tabla 1 representan los valores promedio de muestras por triplicado medidas para determinar el espesor y la dureza Shore A, y los valores promedio para mediciones por duplicado de T_g. Los ejemplos seleccionados se sometieron también al ensayo de resistencia a combustible de aviación y se notifican en la Tabla 2. Las mediciones de cambio de color, como promedio de tres lecturas y expresadas como valores de L*a*b* y ΔE, se muestran en la Tabla 3.

Tabla 1

Ejemplo	Fuente de luz	Tiempo de curado (segundos)	Espesor (mm)	Dureza Shore A (%)	T _g (°C)
1	STARFIRE MAX	≥180	Insuficientemente curado - No medido		
2	STARFIRE MAX	60	2,1	35,6	-63,0
3	STARFIRE MAX	≥180	Insuficientemente curado - No medido		
3	CF2000	30	11,1	42,0	-60,8
4	STARFIRE MAX	10	2,2	54,0	-62,7
4	CF2000	30	4,3	60,0	-61,9
5	STARFIRE MAX	≥180	Insuficientemente curado - No medido		
6	STARFIRE MAX	180	2,3	48,6	-59,7
7	STARFIRE MAX	180	2,5	41,4	-60,1
7	CF2000	30	3,4	43,0	-58,6
8	STARFIRE MAX	15	2,0	59,8	-59,7
8	CF2000	30	4,4	46,0	-59,6

Tabla 2

Ejemplo	Ensayo de resistencia a combustible de aviación		
	% de hinchamiento en volumen	% de aumento de peso	% de pérdida de peso tras el secado
2	21	13	3,8

4	22	14	3,2
8	25	17	3,6

Tabla 3

Ejemplo	Etapas de curado	L*	a*	b*	ΔE
9	Antes	88,35	-11,44	25,57	16,79
	Después	86,82	- 4,39	10,41	
10	Antes	84,82	-11,81	19,80	14,37
	Después	83,80	-4,76	7,32	

REIVINDICACIONES

1. Una composición que es curable por radiación para dar un polímero de politioéter, que comprende:
 - a) al menos un monómero de ditiol;
 - b) al menos un monómero de dieno;
 - c) al menos un monómero de poliino que comprende al menos dos grupos etino; y
 - d) al menos un fotoiniciador.
2. La composición según la reivindicación 1 que comprende adicionalmente:
 - e) al menos una resina epoxídica.
3. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente:
 - i) al menos una carga.
4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente:
 - j) al menos una carga nanoparticulada.
5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente:
 - k) carbonato de calcio.
6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente:
 - l) carbonato de calcio nanoparticulado.
7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que cambia visiblemente de color con el curado.
8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que es curable mediante una fuente de luz actínica.
9. Un sellante que comprende la composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
10. Un polímero de politioéter ramificado obtenido mediante curado por radiación de cualquier composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
11. El polímero de politioéter ramificado según la reivindicación 10 que tiene una Tg inferior a -55 °C.
12. El polímero de politioéter ramificado según la reivindicación 10 u 11, que muestra alta resistencia a combustible de aviación, **caracterizado por** un hinchamiento en volumen inferior al 30 % y un aumento de peso inferior al 20 % cuando se mide de acuerdo con la Norma internacional AS5127/1 de la Sociedad de Ingenieros de Automoción (SAE).