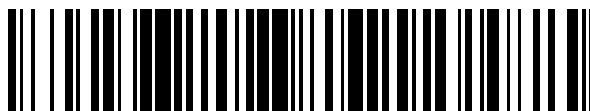


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 046**

51 Int. Cl.:

C09J 121/02 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)
C08F 8/34 (2006.01)
C08L 83/00 (2006.01)
F16B 19/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2013 PCT/US2013/064020**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14066041**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013 E 13783744 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2912132**

54 Título: **Composiciones de polímero y epoxi que contienen azufre catalizadas por amina de liberación controlada**

30 Prioridad:

24.10.2012 US 201213659113

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

20.03.2018

73 Titular/es:

**PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
12780 San Fernando Road
Sylmar, California 91342, US**

72 Inventor/es:

**KELEDJIAN, RAQUEL;
ANDERSON, LAWRENCE G. y
LIN, RENHE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 660 046 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

Composiciones de polímero y epoxi que contienen azufre catalizadas por amina de liberación controlada

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere a composiciones que comprenden polímeros que contienen azufre tales como politioéteres y polisulfuros, poliepóxidos y catalizadores de amina de liberación controlada. Las composiciones son útiles en aplicaciones de selladores aeroespaciales en las que presentan una vida útil prolongada y proporcionan velocidades de curado controladas.

Antecedentes

Los selladores útiles en la industria aeroespacial y otras aplicaciones deben satisfacer los exigentes requisitos mecánicos, químicos y ambientales. Los selladores pueden aplicarse a diversas superficies, incluyendo superficies metálicas, recubrimientos de imprimación, recubrimientos intermedios, recubrimientos de acabado y recubrimientos envejecidos. Se describen composiciones selladoras que comprenden polímeros que contienen azufre que presentan una resistencia a combustibles, una resistencia térmica y una flexibilidad aceptables para aplicaciones de selladores aeroespaciales en la Patente de los EE.UU. N.º 6.172.179. En selladores tales como los descritos en las Publicaciones de los EE.UU. N.º 2006/0270796, 2007/0287810 y 2009/0326167, un polímero que contiene azufre tal como un politioéter terminado en tiol se hace reaccionar con un agente de curado de epoxi en presencia de un catalizador de amina para proporcionar un producto curado. Estos sistemas son útiles como selladores y pueden satisfacer los requisitos de rendimiento exigentes de la industria aeroespacial. Sin un catalizador de base fuerte, tal como un catalizador de amina, la reacción entre los grupos tiol y epoxi es lenta y proporciona una vida útil relativamente larga, por ejemplo, de varios días a semanas, dependiendo de la temperatura. Sin embargo, las propiedades físicas de los selladores curados generalmente no son aceptables. Por el contrario, en presencia de un catalizador de base fuerte la reacción es rápida y, aunque presente propiedades de curado aceptables, proporciona una vida útil de solo 2 horas a 12 horas dependiendo del sistema particular. Para muchas aplicaciones, sin embargo, es deseable una vida útil más larga tal como de 12 horas a 48 horas. El documento WO 2010/061498 A2 describe un método y un aparato para la fabricación y el uso de un cierre auto-sellable. El documento US 5.912.319 describe una composición y un método para la producción de polímeros de politioéter líquidos resistentes a combustibles con una buena flexibilidad a baja temperatura. El documento US 2006/0175005 A1 describe composiciones y métodos de fabricación de composiciones que presentan resistencia a combustibles. El documento 2011/0009557 A1 describe un sellador curable por humedad de dos componentes y un método de fabricación del mismo. El documento WO 2013/192266 A2 describe promotores de la adhesión copolimerizables que contienen azufre y composiciones de los mismos. El documento WO 2013/192279 A2 describe composiciones de polímero que contienen azufre catalizadas por amina curables por humedad.

En la práctica, las composiciones pueden proporcionarse como composiciones de dos componentes en las que el compuesto que contiene azufre terminado en tiol y el epoxi se proporcionan como componentes separados, con el catalizador de amina en el componente de tiol, y los dos componentes se mezclan poco antes de su uso. Como alternativa, el catalizador de base puede proporcionarse como un tercer componente, y el componente que contiene el polímero que contiene azufre terminado en tiol, el componente que contiene el epoxi y el componente que contiene el catalizador de base se mezclan poco antes de su uso. Sin embargo, una vez que los componentes se mezclan, los grupos tiol y epoxi reaccionan y, dependiendo al menos en parte de la temperatura y del tipo de catalizador de amina, la vida de la mezcla se limita a menos de 2 a 12 horas. Además, a medida que se cura la composición, existe poca capacidad de controlar la velocidad de reacción para aprovechar las reacciones químicas complejas que tienen lugar después de que el sellador se aplica a una superficie.

Se desean formas de prolongar la vida útil de la mezcla y de controlar la velocidad de curado de composiciones que comprenden polímeros que contienen azufre terminados en tiol y poliepóxidos.

Sumario

Por tanto, es deseable proporcionar composiciones que presenten una vida útil larga a temperatura ambiente y, después de la aplicación a una superficie, se curen para formar un sellador curado que tenga propiedades aceptables para aplicaciones de selladores aeroespaciales. En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación presentan una vida útil superior a 12 a 48 horas y se curan en 24 a 72 horas después del tiempo de trabajo útil.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen un catalizador de amina de liberación controlada, tal como un catalizador de amina fuerte incorporado en un encapsulante de matriz. El catalizador de amina puede liberarse mediante difusión a temperatura ambiente o puede liberarse tras la exposición a alta temperatura. En cualquier caso, la liberación del catalizador de amina se controla de manera que se prolongue la vida útil de una composición que comprende un polímero que contiene azufre terminado en tiol y un poliepóxido. Además, el polímero que contiene azufre terminado en tiol puede bloquearse con un grupo, tal como un grupo

alquilsilano, que reacciona con agua en presencia de humedad para liberar el polímero que contienen azufre terminado en tiol reactivo proporcionando de este modo una forma adicional de prolongar la vida útil.

5 Se proporcionan composiciones que comprenden (a) un polímero que contiene azufre seleccionado entre un polímero que contiene azufre terminado en tiol, un polímero que contiene azufre terminado en tiol bloqueado y una combinación de los mismos; (b) un agente de curado de poliepóxido; y (c) un catalizador de amina de liberación controlada en el que el catalizador de amina de liberación controlada se incorpora en un encapsulante de matriz que comprende un polímero cristalino que incorpora gotitas o partículas que comprenden un catalizador de amina.

10 En un segundo aspecto, se proporcionan composiciones que comprenden (a) un polímero que contiene azufre terminado en tiol; (b) un agente de curado de poliepóxido; y (c) un encapsulante de matriz que comprende un catalizador de amina capaz de ser liberado por calor.

15 En un tercer aspecto, se proporcionan composiciones que comprenden (a) polímero que contiene azufre terminado en tiol bloqueado, tal como bloqueado con sililo; (b) un agente de curado de poliepóxido; y (c) un encapsulante de matriz que comprende un catalizador de amina capaz de ser liberado a temperatura ambiente.

20 En un cuarto aspecto, se proporcionan métodos de sellado de una abertura que comprenden (a) aplicar una composición proporcionada por la presente divulgación a al menos una superficie que define una abertura; (b) ensamblar las superficies que definen la abertura; y (c) curar el sellador para proporcionar una abertura sellada.

Breve descripción de los dibujos

25 La FIG. 1 es un gráfico que muestra el perfil de curado de una composición de sellador que comprende una amina encapsulada en matriz del Ejemplo 2.

La FIG. 2 es un gráfico que muestra la viscosidad con el tiempo de la composición de sellador del Ejemplo 7 que comprende un politioéter bloqueado con sililo, un diepóxido y amina encapsulada en matriz al 1,2% en peso (a) expuesto a la humedad ambiente y (b) sellado de la humedad ambiente.

30 Descripción detallada

Definiciones

35 Un guion ("-") que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de unión para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, $-\text{CONH}_2$ se une a otro resto químico a través del átomo de carbono.

40 "Alcanodiílo" se refiere a un dirradical de un grupo hidrocarburo acíclico, de cadena ramificada o lineal, saturado, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C_{1-18}), de 1 a 14 átomos de carbono (C_{1-14}), de 1 a 6 átomos de carbono (C_{1-6}), de 1 a 4 átomos de carbono (C_{1-4}) o de 1 a 3 átomos de hidrocarburo (C_{1-3}). Se apreciará que un alcanodiílo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En ciertas realizaciones, el alcanodiílo es alcanodiílo C_{2-14} , alcanodiílo C_{2-10} , alcanodiílo C_{2-8} , alcanodiílo C_{2-6} , alcanodiílo C_{2-4} y, en ciertas realizaciones, alcanodiílo C_{2-3} . Los ejemplos de grupos alcanodiílo incluyen metano-diílo ($-\text{CH}_2-$), etano-1,2-diílo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), propano-1,3-diílo e iso-propano-1,2-diílo (por ejemplo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ y $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$), butano-1,4-diílo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), pentano-1,5-diílo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), hexano-1,6-diílo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), heptano-1,7-diílo, octano-1,8-diílo, nonano-1,9-diílo, decano-1,10-diílo y dodecano-1,12diílo.

50 "Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiílo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiílo, en el que cicloalquilo, cicloalcanodiílo, alquilo y alcanodiílo se definen en el presente documento. En ciertas realizaciones, cada grupo o grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiílo es C_{3-6} , C_{5-6} y, en ciertas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiílo. En ciertas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiílo es C_{1-6} , C_{1-4} , C_{1-3} y, en ciertas realizaciones, metilo, metanodiílo, etilo o etano-1,2-diílo. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcanocicloalcano C_{4-18} , alcanocicloalcano C_{4-16} , alcanocicloalcano C_{4-12} , alcanocicloalcano C_{4-8} , alcanocicloalcano C_{6-12} , alcanocicloalcano C_{6-10} y, en ciertas realizaciones, alcanocicloalcano C_{6-9} . Los ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

60 "Alcanocicloalcanodiílo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiílo es alcanocicloalcanodiílo C_{4-18} , alcanocicloalcanodiílo C_{4-16} , alcanocicloalcanodiílo C_{4-12} , alcanocicloalcanodiílo C_{4-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-12} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-10} y, en ciertas realizaciones, alcanocicloalcanodiílo C_{6-9} . Los ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiílo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diílo y ciclohexilmetano-4,4'-diílo.

65 "Alcanoareno" se refiere a un grupo hidrocarburo que tiene uno o más grupos arilo y/o arenodiílo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiílo, en el que arilo, arenodiílo, alquilo y alcanodiílo se definen en el presente documento. En ciertas realizaciones, cada grupo o grupos arilo y/o arenodiílo es C_{6-12} , C_{6-10} y, en ciertas realizaciones, fenilo o bencenodiílo. En ciertas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiílo es C_{1-6} , C_{1-4} , C_{1-3} y, en ciertas

realizaciones, metilo, metanodiílo, etilo o etano-1,2-diílo. En ciertas realizaciones, el grupo alcanoareno es alcanoareno C₄₋₁₈, alcanoareno C₄₋₁₆, alcanoareno C₄₋₁₂, alcanoareno C₄₋₈, alcanoareno C₆₋₁₂, alcanoareno C₆₋₁₀ y, en ciertas realizaciones, alcanoareno C₆₋₉. Los ejemplos de grupos alcanoareno incluyen difenil metano.

5 "Alcanoarenodiílo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanoareno. En ciertas realizaciones, el grupo alcanoarenenodiílo es alcanoarenenodiílo C₄₋₁₈, alcanoarenenodiílo C₄₋₁₆, alcanoarenenodiílo C₄₋₁₂, alcanoarenenodiílo C₄₋₈, alcanoarenenodiílo C₆₋₁₂, alcanoarenenodiílo C₆₋₁₀ y, en ciertas realizaciones, alcanoarenenodiílo C₆₋₉. Los ejemplos de grupos alcanoarenenodiílo incluyen difenilmetano-4,4'-diílo.

10 Grupo "alquenilo" se refiere a un grupo (R)₂C=C(R)₂. En ciertas realizaciones, un grupo alquenilo tiene la estructura -RC=C(R)₂ en la que el grupo alquenilo es un grupo terminal y se une a una molécula más grande. En dichas realizaciones, cada R puede seleccionarse entre, por ejemplo, hidrógeno y alquilo C₁₋₃. En ciertas realizaciones, cada R es hidrógeno y un grupo alquenilo tiene la estructura -CH=CH₂.

15 "Alcoxi" se refiere a un grupo -OR en el que R es alquilo como se define en el presente documento. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. En ciertas realizaciones, el grupo alcoxi es alcoxi C₁₋₈, alcoxi C₁₋₆, alcoxi C₁₋₄ y, en ciertas realizaciones, alcoxi C₁₋₃.

20 "Alquilo" se refiere a un monorradical de un grupo hidrocarburo acíclico, de cadena ramificada o lineal, saturado, que tiene, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono o de 1 a 3 átomos de carbono. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En ciertas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄ y, en ciertas realizaciones, alquilo C₂₋₃. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-decilo, y tetradecilo. En ciertas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄ y, en ciertas realizaciones, alquilo C₂₋₃. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene al menos tres átomos de carbono.

30 "Arenodiílo" se refiere a un grupo aromático monocíclico o policíclico dirradical. Los ejemplos de grupos arenodiílo incluyen benceno-diílo y naftaleno-diílo. En ciertas realizaciones, el grupo arenodiílo es arenodiílo C₆₋₁₂, arenodiílo C₆₋₁₀, arenodiílo C₆₋₉ y, en ciertas realizaciones, benceno-diílo.

35 "Cicloalcanodiílo" se refiere a un grupo hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado dirradical. En ciertas realizaciones, el grupo cicloalcanodiílo es cicloalcanodiílo C₃₋₁₂, cicloalcanodiílo C₃₋₈, cicloalcanodiílo C₃₋₆ y, en ciertas realizaciones, cicloalcanodiílo C₅₋₆. Los ejemplos de grupos cicloalcanodiílo incluyen ciclohexano-1,4-diílo, ciclohexano-1,3-diílo y ciclohexano-1,2-diílo.

"Cicloalquilo" se refiere a un grupo monorradical hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado. En ciertas realizaciones, el grupo cicloalquilo es cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₆ y, en ciertas realizaciones, cicloalquilo C₅₋₆.

40 "Heteroalcanodiílo" se refiere a un grupo alcanodiílo en el que uno o más de los átomos de carbono están reemplazados con un heteroátomo, tal como N, O, S o P. En ciertas realizaciones de heteroalcanodiílo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

45 "Heterocicloalcanodiílo" se refiere a un grupo cicloalcanodiílo en el que uno o más de los átomos de carbono están reemplazados con un heteroátomo, tal como N, O, S o P. En ciertas realizaciones de heterocicloalcanodiílo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

50 "Heteroarenenodiílo" se refiere a un grupo arenodiílo en el que uno o más de los átomos de carbono están reemplazados con un heteroátomo, tal como N, O, S o P. En ciertas realizaciones de heteroarenenodiílo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

55 "Heterocicloalcanodiílo" se refiere a un grupo cicloalcanodiílo en el que uno o más de los átomos de carbono están reemplazados con un heteroátomo, tal como N, O, S o P. En ciertas realizaciones de heterocicloalcanodiílo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

60 Como se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros. A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número para materiales poliméricos indicados como "Mn" como se determina, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

65 "Sustituido" se refiere a un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno están reemplazados cada uno independientemente con el mismo o diferentes sustituyentes. En ciertas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre halógeno, -S(O)₂OH, -S(O)₂, -SH, -SR, en el que R es alquilo C₁₋₆, -COOH, -NO₂, -NR₂ en el que cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃, -CN, =O, alquilo C₁₋₆, -CF₃, -OH, fenilo, heteroalquilo C₂₋₆, heteroarilo C₅₋₆, alcoxi C₁₋₆ y -COR en el que R es alquilo C₁₋₆. En ciertas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre -OH, -NH₂ y alquilo C₁₋₃.

Composiciones

Se desvelan composiciones que comprenden un polímero que contiene azufre, un poliepóxido y un catalizador de amina de liberación controlada. Un polímero que contiene azufre utilizado en las composiciones incluye politioéteres terminados en tiol, politioéteres terminados en tiol bloqueados, tales como politioéteres terminados en tiol bloqueados o terminados con un grupo sililo y combinaciones de los mismos. Un politioéter terminado en tiol bloqueado con un grupo sililo también se denomina en el presente documento un politioéter bloqueado con sililo. Cuando se expone a la humedad, el grupo sililo terminal reacciona con agua para liberar un politioéter terminado en tiol. Un catalizador de amina de liberación controlada utilizado en composiciones proporcionadas por la presente divulgación puede, por ejemplo, comprender un encapsulante de matriz que incorpora un catalizador de amina. En estas realizaciones, el catalizador de amina puede difundir desde el encapsulante de matriz a temperatura ambiente o puede difundir desde la matriz en presencia de calor. Tras la liberación de la amina catalítica, la amina catalítica puede catalizar la reacción entre un polímero que contiene azufre terminado en tiol tal como un politioéter terminado en tiol y un poliepóxido. En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un politioéter terminado en tiol, un poliepóxido y un catalizador de amina de liberación controlada en el que la amina catalítica se libera en presencia de calor. En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un politioéter bloqueado con sililo, un poliepóxido y un catalizador de amina de liberación controlada, en el que la amina catalítica se libera por difusión a temperatura ambiente y el politioéter bloqueado con sililo reacciona con la humedad ambiental para liberar el correspondiente politioéter terminado en tiol.

Polímeros que contienen azufre terminados en tiol

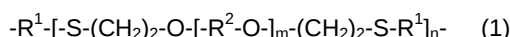
En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un polímero que contiene azufre terminado en tiol.

En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre se selecciona entre un politioéter, un polisulfuro y una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, el polímero que contiene azufre comprende un politioéter y, en ciertas realizaciones, el polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro. El polímero que contiene azufre puede comprender una mezcla de diferentes politioéteres y/o polisulfuros, y los politioéteres y/o polisulfuros pueden tener la misma o diferente funcionalidad. En ciertas realizaciones, el polímero que contiene azufre tiene una funcionalidad promedio de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3 y, en ciertas realizaciones, de 2,05 a 2,8. Por ejemplo, un polímero que contiene azufre puede seleccionarse entre un polímero difuncional que contiene azufre, un polímero que contiene azufre trifuncional y una combinación de los mismos.

En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre está terminado en tiol y, en ciertas realizaciones, comprende un politioéter terminado en tiol. Se desvelan ejemplos de politioéteres terminados en tiol, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. N.º 6.172.179. En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende Permapol® P3.1E, disponible de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter que comprende:

(a) una cadena principal que comprende la estructura de Fórmula (1):



en la que:

(i) cada R^1 se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiílo C_{2-10} , un grupo alcanodiílo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiílo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiílo C_{6-10} , un grupo heterocíclico, un grupo $-[(-CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$, en el que cada R^3 se selecciona entre hidrógeno y metilo;

(ii) cada R^2 se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiílo C_{2-10} , un grupo alcanodiílo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiílo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiílo C_{6-14} , un grupo heterocíclico y un grupo $-[(-CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$;

(iii) cada X se selecciona independientemente entre O, S y un grupo $-NR^6-$, en el que R^6 se selecciona entre H y un grupo metilo;

(iv) m varía de 0 a 50;

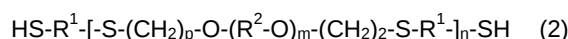
(v) n es un número entero que varía de 1 a 60;

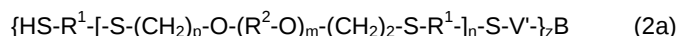
(vi) p es un número entero que varía de 2 a 6;

(vii) q es un número entero que varía de 1 a 5; y

(viii) r es un número entero que varía de 2 a 10.

En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre terminado en tiol comprende un politioéter terminado en tiol seleccionado entre un politioéter terminado en tiol de Fórmula (2), un politioéter terminado en tiol de Fórmula (2a) y una combinación de los mismos:





en las que:

- 5 cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiílo C_{2-10} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-14} , heterocicloalcanodiílo C_{5-8} y $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(-CHR^3)_r-$, en el que:
- 10 s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;
r es un número entero de 2 a 10;
cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
- 15 cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiílo C_{1-10} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-14} y $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(-CHR^3)_r-$, en el que s, q, r, R^3 y X son como se definen para R^1 ;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;
- 20 B representa un núcleo de un z-valente, agente de polifuncionalización terminado en vinilo B(-V)_z en el que:
- z es un número entero de 3 a 6; y
cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal; y
- 25 cada -V'- deriva de la reacción de -V con un tiol.
- En ciertas realizaciones de Fórmula (2) y Fórmula (2a), R^1 es $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en el que p es 2, X es -O-, q es 2, r es 2, R^2 es etanodiílo, m es 2 y n es 9.
- 30 En ciertas realizaciones de Fórmula (2) y Fórmula (4a), R^1 se selecciona entre alcanodiílo C_{2-6} y $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$.
- En ciertas realizaciones de Fórmula (2) y Fórmula (2a), R^1 es $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ y en ciertas realizaciones X es -Oand en ciertas realizaciones, X es -S-.
- 35 En ciertas realizaciones de Fórmula (2) y Fórmula (2a), en las que R^1 es $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; en ciertas realizaciones, en las que p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-; y, en ciertas realizaciones, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-.
- 40 En ciertas realizaciones de Fórmula (2) y Fórmula (2a), en las que R^1 es $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$, cada R^3 es hidrógeno y, en ciertas realizaciones, al menos un R^3 es metilo.
- En ciertas realizaciones de Fórmula (2) y Fórmula (2a), cada R^1 es igual y, en ciertas realizaciones, al menos un R^1 es diferente.
- 45 Pueden usarse diversos métodos para preparar dichos politioéteres. Se describen ejemplos de politioéteres terminados en tiol adecuados y métodos para su producción, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. N.º 6.172.179 en la col. 2, línea 29 a la col. 4, línea 22; col. 6, línea 39 a la col. 10, línea 50; y col. 11, línea 65 a la col. 12, línea 22. Dichos politioéteres terminados en tiol pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos tiol terminales, o polifuncionales, es decir, polímeros ramificados que tienen tres o más grupos tiol terminales. Los politioéteres terminados en tiol también pueden comprender una combinación de politioéteres difuncionales y polifuncionales terminados en tiol. Hay politioéteres terminados en tiol adecuados disponibles en el mercado, por ejemplo, como Permapol® P3.1E, de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.
- 50 Pueden producirse politioéteres terminados en tiol adecuados haciendo reaccionar un divinil éter o mezclas de divinil éteres con un exceso de ditiol o una mezcla de ditiolos. Por ejemplo, los ditiolos adecuados para su uso en la preparación de politioéteres terminados en tiol incluyen los de Fórmula (3), otros ditiolos desvelados en el presente documento o combinaciones de cualquiera de los ditiolos desvelados en el presente documento.
- 55 En ciertas realizaciones, un ditiol tiene la estructura de Fórmula (3):



en la que:

- 65 R^1 se selecciona entre alcanodiílo C_{2-6} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-10} , heterocicloalcanodiílo

C_{5-8} y $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$;
en el que:

cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;

cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR- en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10.

En ciertas realizaciones de un ditiol de Fórmula (3), R^1 es $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$.

En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (3), X se selecciona entre -O y -S- y, por tanto, $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r$ en la Fórmula (5) es $[-(CHR^3)_p-O]_q-(CHR^3)_r$ o $[-(CHR^3)_p-S]_q-(CHR^3)_r$. En ciertas realizaciones, p y r son iguales, tales como en las que ambos p y r son dos.

En ciertas realizaciones de un ditiol de Fórmula (3), R^1 se selecciona entre alcanodiílo C_{2-6} y $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$.

En ciertas realizaciones, R^1 es $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ y, en ciertas realizaciones, X es -O- y, en ciertas realizaciones, X es -S-.

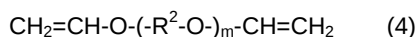
En ciertas realizaciones en las que R^1 es $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; en ciertas realizaciones, en las que p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-; y, en ciertas realizaciones, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-.

En ciertas realizaciones en las que R^1 es $[-(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$, cada R^3 es hidrógeno y, en ciertas realizaciones, al menos un R^3 es metilo.

Los ejemplos de ditiolos adecuados incluyen, por ejemplo, 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentaneditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodietilsulfuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxapentano y una combinación de cualquiera de los anteriores. Un politiol puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre un grupo alquilo inferior (por ejemplo, C_{1-6}), un grupo alcoxi inferior y un grupo hidroxilo. Los grupos colgantes alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, alquilo C_{1-6} lineal, alquilo C_{3-6} ramificado, ciclopentilo y ciclohexilo.

Otros ejemplos de ditiolos adecuados incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (en la Fórmula (3), R^1 es $[-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en el que p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la Fórmula (3), R^1 es $[-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en el que p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la Fórmula (3), R^1 es $[-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en el que p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-). También es posible usar ditiolos que incluyen tanto heteroátomos en la cadena principal de carbono como grupos alquilo colgantes, tales como grupos metilo. Dichos compuestos incluyen, por ejemplo, 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 $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$.

Los divinil éteres adecuados para preparar politioéteres y aductos de politioéter incluyen, por ejemplo, divinil éteres de Fórmula (4):



en la que R^2 en la Fórmula (4) se selecciona entre un grupo n-alcanodiílo C_{2-6} , un grupo alcanodiílo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiílo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiílo C_{6-10} y $[-(CH_2)_p-O]_q-(CH_2)_r-$, en el que p es un número entero que varía de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5 y r es un número entero de 2 a 10. En ciertas realizaciones de un divinil éter de Fórmula (4), R^2 es un grupo n-alcanodiílo C_{2-6} , un grupo alcanodiílo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiílo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiílo C_{6-10} y, en ciertas realizaciones, $[-(CH_2)_p-O]_q-(CH_2)_r-$.

Los divinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiílo, tal como de 1 a 4 grupos oxialcanodiílo, es decir, compuestos en los que m en la Fórmula (4) es un número entero que varía de 1 a 4. En ciertas realizaciones, m en la Fórmula (4) es un número entero que varía de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de divinil éter disponibles en el mercado que se caracterizan por un valor promedio no integral para el número de unidades oxialcanodiílo por molécula. Por tanto, m en la Fórmula (4) también puede tomar valores numéricos racionales de 0 a 10,0, tales como de 1,0 a 10,0, de 1,0 a 4,0 o de 2,0 a 4,0.

Los ejemplos de divinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R^2 en la Fórmula (4) es etanodiílo y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R^2 en la Fórmula (4) es butanodiílo y m es

1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R^2 en la Fórmula (4) es hexanodiol y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R^2 en la Fórmula (4) es etanodiol y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R^2 en la Fórmula (4) es etanodiol y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R^2 en la Fórmula (4) es etanodiol y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter; monómeros de trivinil éter tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como pentaeritritol tetravinil éter; y combinaciones de dos o más de dichos monómeros de polivinil éter. Un polivinil éter puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

En ciertas realizaciones, los divinil éteres en los que R^2 en la Fórmula (4) es alcanodiol ramificado C_{3-6} que puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto polihidroxílico con acetileno. Los ejemplos de divinil éteres de este tipo incluyen compuestos en los que R^2 en la Fórmula (4) es un grupo metanodiol sustituido con alquilo, tales como $-CH(CH_3)-$ (por ejemplo mezclas Pluriol® tales como divinil éter Pluriol®E-200 (BASF Corp., Parsippany, NJ), para el que R^2 en la Fórmula (4) es etanodiol y m es 3,8) o un etanodiol sustituido con alquilo (por ejemplo $-CH_2CH(CH_3)-$ tal como mezclas poliméricas de DPE incluyendo DPE-2 y DPE-3, International Specialty Products, Wayne, NJ).

Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en los que R^2 en la Fórmula (4) es politetrahidrofuriol (poli-THF) o polioalcanodiol, tales como aquellos que tienen un promedio de 3 unidades de monómero.

Pueden usarse dos o más tipos de monómeros de polivinil éter de Fórmula (4). Por tanto, en ciertas realizaciones, pueden usarse dos ditioles de Fórmula (3) y un monómero de polivinil éter de Fórmula (4), un ditiole de Fórmula (3) y dos monómeros de vinil éter de Fórmula (4), dos ditioles de Fórmula (3) y dos monómeros de divinil éter de Fórmula (4) y más de dos compuestos de una o las dos entre la Fórmula (3) y la Fórmula (4), para producir diversos politioéteres terminados en tiol.

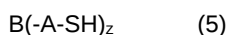
En ciertas realizaciones, un monómero de polivinil éter comprende del 20 a menos del 50 por ciento en moles de los reactivos utilizados para preparar un politioéter terminado en tiol y, en ciertas realizaciones, del 30 a menos del 50 por ciento en moles.

En ciertas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, se seleccionan cantidades relativas de ditioles y divinil éteres para producir politioéteres que tengan grupos tiol terminales. Por tanto, un ditiole de Fórmula (3) o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes de Fórmula (3), se hacen reaccionar con un divinil éter de Fórmula (4) o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (4) en cantidades relativas de manera que la relación molar de grupos tiol con respecto a grupos vinilo sea superior a 1:1, tal como 1,1 a 2,0:1,0.

La reacción entre compuestos de ditioles y divinil éteres puede ser catalizada por un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, azo compuestos, por ejemplo, azobisnitrilos tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de *t*-butilo; y peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno. El catalizador puede ser un catalizador de radicales libres, un catalizador iónico o radiación ultravioleta. En ciertas realizaciones, el catalizador no comprende compuestos ácidos o básicos y no produce compuestos ácidos o básicos en la descomposición. Los ejemplos de catalizadores de radicales libres incluyen un catalizador de tipo azo, tal como Vazo®-57 (Du Pont), Vazo®-64 (Du Pont), Vazo®-67 (Du Pont), V-70® (Wako Specialty Chemicals) y V-65B® (Wako Specialty Chemicals). Son ejemplos de otros catalizadores de radicales libres peróxidos de alquilo, tales como peróxido de *t*-butilo. La reacción también puede efectuarse mediante irradiación con luz ultravioleta con o sin un resto fotoiniciador catiónico.

Los politioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación pueden prepararse mediante la combinación de al menos un compuesto de Fórmula (3) y al menos un compuesto de Fórmula (4) seguido de la adición de un catalizador apropiado y realizar la reacción a una temperatura de 30 °C a 120 °C, tal como de 70 °C a 90 °C, durante un tiempo de 2 a 24 horas, tal como de 2 a 6 horas.

Como se desvela en el presente documento, los politioéteres terminados en tiol pueden comprender un politioéter polifuncional, es decir, pueden tener una funcionalidad promedio superior a 2,0. Los politioéteres terminados en tiol polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, los que tienen la estructura de Fórmula (5):



en la que: (i) A comprende, por ejemplo, una estructura de Fórmula (1), (ii) B denota un residuo z -valente de un agente de polifuncionalización; y (iii) z tiene un valor promedio superior a 2,0, y, en ciertas realizaciones, un valor de entre 2 y 3, un valor de entre 2 y 4, un valor de entre 3 y 6 y, en ciertas realizaciones, es un número entero de 3 a 6.

Los agentes de polifuncionalización adecuados para su uso en la preparación de dichos polímeros con funcionalidad tiol polifuncionales incluyen agentes de trifuncionalización, es decir, compuestos en los que Z es 3. Los agentes de trifuncionalización adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanotritiol, tritioles que contienen isocianurato y combinaciones de los mismos, como se desvela en la publicación de los EE.UU. N.º 2010/0010133 en los párrafos [0102]-[0105]. Otros agentes de polifuncionalización útiles incluyen trimetilolpropano trivinil éter y los politioles descritos en las patentes de los EE.UU. N.º 4.366.307; 4.609.762; y 5.225.472. También

pueden usarse mezclas de agentes de polifuncionalización.

Como resultado, los politioéteres terminados en tiol adecuados para su uso en realizaciones proporcionadas por la presente divulgación pueden tener un amplio intervalo de funcionalidad promedio. Por ejemplo, los agentes de trifuncionalización pueden proporcionar funcionalidades promedio de 2,05 a 3,0, tales como de 2,1 a 2,6. Pueden conseguirse intervalos más amplios de funcionalidad promedio usando agentes de polifuncionalización tetrafuncionales o de funcionalidad superior. La funcionalidad también puede verse afectada por factores tales como la estequiometría, como se entenderá por los expertos en la materia.

Pueden prepararse politioéteres terminados en tiol que tengan una funcionalidad superior a 2,0 de una manera similar a los politioéteres terminados en tiol difuncionales descritos en la Publicación de los EE.UU. N.º 2010/0010133. En ciertas realizaciones, pueden prepararse politioéteres mediante la combinación de (i) uno o más ditioles descritos en el presente documento, con (ii) uno o más divinil éteres que se describen en el presente documento y (iii) uno o más agentes de polifuncionalización. Después, la mezcla puede hacerse reaccionar, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, para proporcionar un politioéter terminado en tiol que tenga una funcionalidad superior a 2,0.

Por tanto, en ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un ditiol de Fórmula (3):

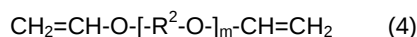


en la que:

R^1 se selecciona entre alcanodiílo C_{2-6} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-10} , heterocicloalcanodiílo C_{5-8} y $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r$; en el que:

cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR- en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5; y
r es un número entero de 2 a 10; y

(b) un divinil éter de Fórmula (4):



en la que:

cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiílo C_{1-10} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-14} y $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r$, en el que s, q, r, R^3 y X son como se han definido anteriormente;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60; y
p es un número entero de 2 a 6.

Y, en ciertas realizaciones, los reactivos comprenden (c) un compuesto polifuncional tal como un compuesto polifuncional $B(-V)_z$, en el que B, -V y z son como se definen en el presente documento.

Los politioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación representan politioéteres terminados en tiol que tienen una distribución de peso molecular. En ciertas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol útiles pueden presentar un peso molecular promedio en número que varía de 500 Dalton a 20.000 Dalton, en ciertas realizaciones, de 2.000 Dalton a 5.000 Dalton y, en ciertas realizaciones, de 3.000 Dalton a 4.000 Dalton. En ciertas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol útiles presentan una polidispersidad (P_m/P_n ; peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número) que varía de 1 a 20 y, en ciertas realizaciones, de 1 a 5. La distribución de peso molecular de politioéteres terminados en tiol pueden caracterizarse mediante cromatografía de permeación en gel.

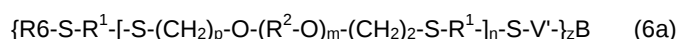
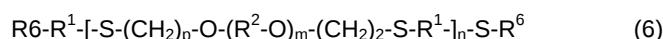
En ciertas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación están esencialmente libres o están libres de enlaces sulfona, éster y/o disulfuro. Como se usa en el presente documento, "esencialmente libre de enlaces sulfona, éster y/o disulfuro" significa que menos del 2 por ciento en moles de los enlaces en el polímero terminado en tiol son enlaces sulfona, éster y/o disulfuro. Como resultado, en ciertas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol resultantes también están esencialmente libres o están libres de enlaces sulfona, éster y/o disulfuro.

Polímeros que contienen azufre bloqueados con sililo

Para prolongar adicionalmente la vida útil de una composición de tiol/epoxi, los grupos tiol pueden protegerse o bloquearse con un resto que reacciona con la humedad tal como un grupo trialquilsilano. Se desvelan composiciones selladoras curables por humedad en las que el componente de polímero que contiene azufre se termina con un grupo funcional sililo en la Solicitud de los EE.UU. N.º 13/348.718. El grupo sililo puede retirarse o desbloquearse en presencia de humedad para exponer un grupo tiol reactivo que puede usarse con diversas reacciones químicas de curado para proporcionar un sellador curado. El uso de grupos trialquilsilano para bloquear grupos tiol reactivos puede prolongar adicionalmente la vida útil de composiciones que emplean reacciones de tiol-epoxi.

Por tanto, en ciertas realizaciones, composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden (a) un polímero que contiene azufre bloqueado con sililo; (b) un agente de curado; y (c) un catalizador de amina de liberación controlada. En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre bloqueado con sililo comprende un politioéter bloqueado con sililo y, en ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol que está bloqueado con un grupo trialquilsilano. En presencia de humedad, los grupos trialquilsilano del politioéter terminado en tiol bloqueado con sililo reaccionarán para liberar el politioéter terminado en tiol correspondiente.

En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre bloqueado con sililo se selecciona entre un politioéter bloqueado con sililo de Fórmula (6), un aducto de politioéter bloqueado con sililo de Fórmula (6a) y una combinación de los mismos:



en las que:

cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiílo C_{2-6} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-10} , heterocicloalcanodiílo C_{5-8} y $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$; en el que:

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

r es un número entero de 2 a 10;

cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y

cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiílo C_{1-10} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-14} y $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$, en el que s, q, r, R^3 y X son como se han definido anteriormente;

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

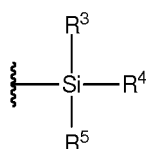
B representa un núcleo de un z-valente, agente de polifuncionalización terminado en alqueno B(-V)_z en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y

cada V es un grupo que comprende un grupo alqueno terminal; y

cada -V'- deriva de la reacción de -V con un tiol; y

cada R^6 es independientemente un resto que comprende un grupo terminal de Fórmula (7):



(7)

en la que R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan cada uno independientemente entre un grupo n-alquilo C_{1-6} , un grupo alquilo ramificado C_{3-6} , un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido y un grupo fenilo.

En ciertas realizaciones de Fórmula (7), cada uno de R^3 , R^4 y R^5 se selecciona independientemente entre un grupo alquilo C_{1-6} , un grupo fenilo y un grupo cloroalquilo C_{1-6} . En ciertas realizaciones de Fórmula (7), cada uno de R^3 , R^4 y R^5 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-6} y, en ciertas realizaciones, alquilo C_{1-3} . En ciertas realizaciones de Fórmula (7), cada uno de R^3 , R^4 y R^5 es el mismo y es metilo, en ciertas realizaciones, etilo y, en ciertas realizaciones, propilo. En ciertas realizaciones de Fórmula (7), cada uno de R^3 , R^4 y R^5 se selecciona

independientemente entre etilo, metilo y propilo; y, en ciertas realizaciones, entre etilo y metilo. En ciertas realizaciones de Fórmula (7), el sustituyente se selecciona entre halógeno, -OH y -NH₂.

Pueden usarse diversos métodos para preparar politioéteres bloqueados con sililo de Fórmula (6) y Fórmula (6a). En ciertas realizaciones, un politioéter bloqueado con sililo de Fórmula (6) y Fórmula (6a), puede prepararse haciendo reaccionar un politioéter terminado en tiol con un halosilano. Se desvelan ejemplos de politioéteres terminados en tiol adecuados y métodos para su producción en el presente documento. Dichos politioéteres terminados en tiol pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos terminales, o polifuncionales, es decir, polímeros ramificados que tienen tres o más grupos terminales. Hay politioéteres terminados en tiol adecuados disponibles en el mercado, por ejemplo, como Permapol® P3.1E de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

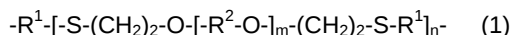
Pueden prepararse politioéteres bloqueados con sililo proporcionados por la presente divulgación haciendo reaccionar cualquiera de los politioéteres terminados en tiol desvelados en el presente documento con un halosilano expresado por la fórmula general (R³)(R⁴)R⁵SiX, en la que X representa un átomo de halógeno tal como Cl, Br o I y R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente entre un grupo n-alquilo C₁₋₆, un grupo alquilo ramificado C₃₋₆, un grupo n-alquilo C₁₋₆ sustituido y un grupo fenilo. En ciertas realizaciones de Fórmula (R³)(R⁴)R⁵SiX, cada uno de R³, R⁴ y R⁵ es el mismo y es metilo, en ciertas realizaciones, etilo y, en ciertas realizaciones, propilo. En ciertas realizaciones de Fórmula (R³)(R⁴)R⁵SiX, cada uno de R³, R⁴ y R⁵ se selecciona independientemente entre etilo, metilo y propilo; y, en ciertas realizaciones, entre etilo y metilo. En ciertas realizaciones de Fórmula (R³)(R⁴)R⁵SiX, X es Cl, en ciertas realizaciones, Br y, en ciertas realizaciones, X es I.

Los ejemplos de halosilanos adecuados incluyen trimetilclorosilano, trietilclorosilano, tripropilclorosilano, tributilclorosilano, trimetilbromosilano, trietilbromosilano, triisopropilbromosilano, tributilbromosilano, trimetilyodosilano, trietilyodosilano, tripropilyodosilano, tributilyodosilano, trimetilfluorosilano, trietilfluorosilano, tripropilfluorosilano, tributilfluorosilano, dimetilfenilclorosilano, clorometildimetilclorosilano y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

En ciertas realizaciones, un halosilano puede hacerse reaccionar con un politioéter terminado en tiol y/o polisulfuro en una cantidad suficiente para proporcionar un politioéter bloqueado con sililo y/o polisulfuro que comprende al menos dos grupos que tienen la Fórmula (7). En ciertas realizaciones, la relación molar de silanos halogenados con respecto a grupos tiol es inferior a 1:1, tal como de 1,05 a 2,5:1, de 1,05 a 2,0:1, de 1,5 a 3,0:1, de 2 a 3,5:1 y, en ciertas realizaciones, de 2,5 a 3,5:1.

Pueden prepararse politioéteres bloqueados con sililo proporcionados por la presente divulgación combinando uno o más politioéteres terminados en tiol y uno o más halosilanos, opcionalmente en presencia de un disolvente, tal como tolueno y/o un agente para neutralizar el subproducto de la reacción de ácido de halógeno (tal como una alquilamina terciaria, incluyendo aquellas de acuerdo con la fórmula R³N, en la que cada R puede ser igual o diferente y es un alquilo C₁₋₆) y realizando la reacción a una temperatura de 25 °C a 120 °C durante un tiempo de 2 a 24 horas. En ciertas realizaciones, la reacción puede realizarse a una temperatura de 70 °C a 90 °C durante un tiempo de 2 a 6 horas. Los Ejemplos en el presente documento son ilustrativos de métodos adecuados para realizar esta reacción.

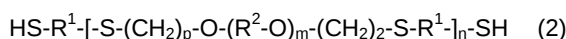
Como resultado, métodos adecuados para la fabricación de un politioéter bloqueado con sililo adecuado para su uso en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden hacer reaccionar un politioéter terminado en tiol incluyendo politioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación, con un halosilano. En estos métodos, un politioéter terminado en tiol comprende una estructura que tiene la Fórmula (1):

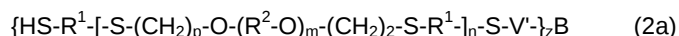


en la que (i) cada R¹ se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo C₂₋₁₀, un grupo alcanodiilo ramificado C₃₋₆, un grupo cicloalcanodiilo C₆₋₈, un grupo alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, un grupo heterocíclico, un grupo $[-(CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$ y un grupo $[-(CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$ en el que al menos una unidad -CH₂- está sustituido con un grupo metilo; (ii) cada R² se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo C₂₋₁₀, un grupo alcanodiilo ramificado C₃₋₆, un grupo cicloalcanodiilo C₆₋₈, un grupo alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄, un grupo heterocíclico y un grupo $[-(CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$; (iii) cada X se selecciona independientemente entre O, S y un grupo -NR⁶-, en el que R⁶ se selecciona entre hidrógeno y un grupo metilo; (iv) m varía de 0 a 50; (v) n es un número entero que varía de 1 a 60; (vi) p es un número entero que varía de 2 a 6; (vii) q es un número entero que varía de 1 a 5; y (viii) r es un número entero que varía de 2 a 10.

En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en trialquilsilano comprende el producto de reacción de reactivos que comprende:

(a) un politioéter seleccionado entre un politioéter terminado en tiol de Fórmula (2), un politioéter terminado en tiol de Fórmula (2a) y una combinación de los mismos:





en las que:

5 cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiílo C_{2-6} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-10} , heterocicloalcanodiílo C_{5-8} y $-[(-CHR^3-)_s-X]_q-(-CHR^3-)_r-$, en el que:

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

10 r es un número entero de 2 a 10;

cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y

cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

15 cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiílo C_{1-10} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-14} y $-[(-CHR^3-)_s-X]_q-(-CHR^3-)_r-$, en el que s, q, r, R^3 y X son como se han definido anteriormente;

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

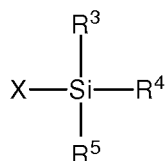
20 B representa un núcleo de un z-valente, agente de polifuncionalización terminado en alqueno B(-V)_z en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y

cada -V es un grupo que comprende un grupo alqueno terminal; y

25 cada -V'- deriva de la reacción de -V con un tiol; y

(b) un halosilano de Fórmula (8):



(8)

en la que:

X es halógeno; y

35 R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan cada uno independientemente entre un grupo n-alquilo C_{1-6} , un grupo alquilo ramificado C_{3-6} , un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido y un grupo fenilo.

En ciertas realizaciones de compuestos de Fórmula (2a), z es 3 y el agente de polifuncionalización es un agente de trifuncionalización.

40 En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre terminado en tiol comprende un polisulfuro terminado en tiol, que pueden hacerse reaccionar con un trialquilsilano para proporcionar un polisulfuro terminado en trialquilsilano. Como se usa en el presente documento, un polisulfuro se refiere a un polímero que contiene uno o más enlaces disulfuro, es decir, enlaces -[S-S]-, en la cadena principal del polímero y/o en posiciones colgantes en la cadena polimérica. Con frecuencia, el polímero de polisulfuro tendrá dos o más enlaces azufre-azufre. Hay disponibles polisulfuros adecuados disponibles en el mercado de Akzo Nobel con el nombre Thioplast®. Los productos Thioplast® están disponibles en un amplio intervalo de pesos moleculares que varían, por ejemplo, de menos de 1.100 a más de 8.000, siendo el peso molecular el peso molecular promedio en gramos por mol. En algunos casos, el polisulfuro tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 4.000. La densidad de reticulación de estos productos también varía, dependiendo de la cantidad de agente reticulador utilizado. El contenido de -SH, es decir, el contenido de tiol o de mercaptano, de estos productos también pueden variar. El contenido de mercaptano y el peso molecular del polisulfuro pueden afectar a la velocidad de curado del polímero, aumentando la velocidad de curado con el peso molecular.

55 En ciertas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, además de o en lugar de, un polisulfuro, una composición comprende: (a) del 90 por ciento en moles al 25 por ciento en moles de polímero de disulfuro terminado en mercaptano de Fórmula $HS(RSS)_mR-SH$; y (b) del 10 por ciento en moles al 75 por ciento en moles de polímero de polisulfuro terminado en dietil formal mercaptano de Fórmula $HS(RSS)_nR-SH$, en la que R es $-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$; R es un miembro divalente seleccionado entre alquilo de 2 a 12 átomos de carbono, alquil tioéter de 4 a 20 átomos de carbono, alquil éter de 4 a 20 átomos de carbono y un átomo de oxígeno, alquil éter de 4 a 20 átomos de carbono y de 2 a 4 átomos de oxígeno cada uno de los cuales está separado del otro por al menos 2 átomos de carbono, alicíclico de 6 a 12 átomos de carbono y alquilo inferior aromático; y el valor de m y n es de manera que el

polisulfuro terminado en dietil formal mercaptano y polisulfuro terminado en mercaptano tiene un peso molecular promedio de 1.000 Dalton a 4.000 Dalton, tal como de 1.000 Dalton a 2.500 Dalton. Dichas mezclas poliméricas se describen en la Patente de los EE.UU. N.º 4.623.711 en la col. 4, línea 18 a la col. 8, línea 35. En algunos casos, R en la Fórmula anterior es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$; $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-$; $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$; o $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$.

Se desvelan polisulfuros terminados en trialquilsilano y su preparación, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. N.º 4.902.736. En ciertas realizaciones, un polisulfuro comprende un polisulfuro terminado en tiol, tal como los disponibles en el mercado de Akzo Nobel con el nombre Thioplast® y de Toray con el nombre Thiokol®-LP.

Los grupos tiol terminales de un polisulfuro terminado en tiol pueden convertirse en grupos trialquilsilano haciendo reaccionar, por ejemplo, el polisulfuro terminado en tiol con un halosilano, tal como un halosilano de Fórmula (9) en presencia de un catalizador básico que incluye un catalizador de amina tal como trietilamina. Los ejemplos de halogenosilanos adecuados incluyen trimetilclorosilano, trimetilbromosilano, trimetilyodosilano, dimetilfenilclorosilano y clorometildimetilclorosilano. Los ejemplos de halogenosilanos adecuados incluyen adicionalmente trietilclorosilano, trietilbromosilano, trietilyodosilano, dietilfenilclorosilano y cloroetildietilclorosilano. Los grupos tiol también pueden convertirse en grupos trialquilsilano haciendo reaccionar un polisulfuro terminado en tiol con una acetoamida o urea adecuadas tales como N,O-bis(trimetilsilil)acetoamida o N,N'-bis(trimetilsilil)urea. Otro método incluye hacer reaccionar un polisulfuro terminado en tiol con un silazano tal como hexametildisilazano en presencia de un catalizador apropiado tal como imidazol o sacarina.

Poliepóxido

Los agentes de curado útiles en composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen aquellos que son reactivos con los grupos terminales de tiol no bloqueados del polímero que contiene azufre.

En ciertas realizaciones, un agente de curado comprende un agente de curado de epoxi tal como un poliepóxido, por ejemplo, un epóxido que tiene dos o más grupos epoxi. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen, por ejemplo, resinas de poliepóxido tales como diepóxido de hidantoína, diglicidil éter de bisfenol-A, diglicidil éter de bisfenol-F, epóxidos de tipo Novolac® tales como DEN™ 438 (disponible de Dow), ciertas resinas insaturadas epoxidadas y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Un poliepóxido se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos reactivos epoxi. En ciertas realizaciones, un poliepóxido comprende un diepóxido y, en ciertas realizaciones, un diepóxido se selecciona entre EPON® 828, DEN® 432 y una combinación de los mismos.

En ciertas realizaciones, un agente de curado de poliepóxido comprende un polímero con funcionalidad epoxi. Los ejemplos de polímeros con funcionalidad epóxido adecuados incluyen los polímeros poliformales con funcionalidad epoxi desvelados en la Solicitud de Patente de los EE.UU. N.º de Serie 13/050.988 y polímeros de polioéter con funcionalidad epoxi desvelados en la Patente de los EE.UU. N.º 7.671.145. En general, cuando se usa como un agente de curado, un polímero con funcionalidad epoxi tiene un peso molecular inferior a 2.000 Dalton, inferior a 1.500 Dalton, inferior a 1.000 Dalton y, en ciertas realizaciones, inferior a 500 Dalton.

En ciertas realizaciones, un poliepóxido comprende un epóxido que contiene azufre polifuncional tal como se desvela en la Solicitud de Patente de los EE.UU. N.º de Serie 13/529.208 presentada el 21 de junio de 2012.

En dichas composiciones, un poliepóxido puede comprender del 0,5 % en peso al 20 % en peso de la composición, del 1 % en peso al 10 % en peso, del 2 % en peso al 8 % en peso, del 2 % en peso al 6 % en peso y, en ciertas realizaciones, del 3 % en peso al 5 % en peso, en el que el % en peso se basa en la en el peso total de los sólidos de la composición.

Catalizador de amina de liberación controlada

Los catalizadores de amina de liberación controlada tienen poca o ninguna actividad hasta que se liberan, ya sea química o físicamente. En ciertas realizaciones, un catalizador de amina de liberación controlada puede liberarse tras la exposición a calor o a temperatura ambiente por difusión. Los catalizadores de amina de liberación controlada adecuados para su uso en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen, por ejemplo, catalizadores de amina que se incorporan en un encapsulante de matriz.

La encapsulación en matriz es un proceso por el que gotitas o partículas de material líquido o sólido quedan atrapadas entre cadenas laterales de un polímero cristalino. Con el aumento de la temperatura, el polímero cristalino se convierte en amorfo y libera las gotitas o partículas en el medio. Los encapsulantes de matriz proporcionados por la presente divulgación comprenden un material de matriz cristalino que incorpora gotitas o partículas que comprenden un catalizador de amina. Por tanto, la velocidad de reacción en cierta medida se controla mediante difusión térmicamente dependiente del catalizador de amina del polímero cristalino. Los polímeros cristalinos pueden tener un punto de fusión bien definido preciso o pueden presentar un intervalo de punto de fusión. El uso de polímeros cerosos para la encapsulación de catalizadores de amina utilizados en las composiciones de adición de Michael se desvela en la Publicación de Solicitud de los EE.UU. N.º 2007/0173602.

Ejemplos de encapsulantes de matriz adecuados incluyen polímeros Intelimer® (Air Products), tales como Intelimer® 13-1 e Intelimer® 13-6. Las propiedades de los polímeros Intelimer® se desvelan en Lowry et al., *Cure evaluation of Intelimer® latent curing agents for thermoset resin applications*, presentado en la Thermoset Resin Formulators Association, Chicago, IL, 15-16 de septiembre de 2008.

Puede seleccionarse un encapsulante de matriz para liberar el catalizador de amina después de una breve exposición a alta temperatura, tal como durante menos de 10 minutos, menos de 5 minutos o menos de 2 minutos. La temperatura puede estar por encima de la temperatura de transición vítrea del encapsulante de matriz. Durante esta breve excursión de la temperatura, se libera catalizador de amina de la matriz y difunde en los componentes poliméricos reactivos. Después, la composición puede curarse a temperatura ambiente o puede calentarse. La composición se cura completamente en varios días, tales como de 3 días a 7 días.

Pueden incorporarse catalizadores de amina en un encapsulante de matriz mezclando a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del encapsulante de matriz, enfriando rápidamente la mezcla y moliendo el sólido en un polvo. En ciertas realizaciones, el tamaño de partícula promedio es inferior a 200 µm, inferior a 150 µm, inferior a 100 µm, inferior a 50 µm y, en ciertas realizaciones, menos de 25 µm.

En ciertas realizaciones, una composición puede comprender del 0,1 % en peso al 25 % en peso, del 1 % en peso al 15 % en peso y, en ciertas realizaciones, del 5 % en peso al 10 % en peso de un encapsulante de matriz que comprende un catalizador de amina. Esto se correlaciona con el 0,01 % en peso al 2 % en peso, del 0,05 % en peso al 1,5 % en peso y, en ciertas realizaciones, del 0,5 % en peso al 1 % en peso de un catalizador de amina.

En ciertas realizaciones, un encapsulante de matriz adecuado para su uso en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprende una relación (% en peso/% en peso) de % en peso de catalizador de amina con respecto a % en peso de polímero de matriz de 1 a 15, de 2 a 10 y, en ciertas realizaciones, de 5 a 8.

Los catalizadores de amina útiles en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7 y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO). Los catalizadores de amina adecuados también incluyen catalizadores de amidina tales como tetrametilguanidina (TMG), diazabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU) e imidazoles; y guanidinas bíclicas tales como 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) y 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-metilo (MTBD).

Las composiciones pueden comprender uno o más tipos diferentes de catalizador de amina.

Cuando se liberan, los catalizadores de amina de liberación controlada proporcionados por la presente divulgación catalizan la reacción entre un polioéter que contiene al menos dos grupos terminales que son reactivos con un compuesto que comprende al menos dos grupos epoxi.

En composiciones de liberación controlada proporcionadas por la presente divulgación, la vida útil de una composición puede ser superior a 2 días si el catalizador no se libera térmicamente. Cuando el catalizador de amina se libera del encapsulante de matriz por calor, el tiempo de curado puede ser inferior a 72 horas, inferior a 60 horas, inferior a 48 horas, inferior a 36 horas y, en ciertas realizaciones, inferior a 24 horas. En ciertas realizaciones, el encapsulante de matriz no se calienta y el catalizador de amina incorporado difunde lentamente del encapsulante de matriz a temperatura ambiente durante un período de varios días, tales como de 2 a 5 días.

Propiedades

Para aplicaciones de selladores aeroespaciales, es deseable que un sellador cumpla los requisitos de Mil-S-22473E (Sellador de Grado C) en un espesor de curado de 20 milésimas de pulgada (25,4 µm), presente un alargamiento superior al 200 %, una resistencia a la tracción superior a 250 psi (1,72 Mpa) y una resistencia excelente a combustibles y mantener estas propiedades en un amplio intervalo de temperaturas de -67 °F (-55 °C) a 360 °F (182,22 °C). En general, el aspecto visual del sellador no es un atributo importante. Antes del curado, es deseable que los componentes mezclados tengan una vida útil de al menos 96 horas y tengan un tiempo de curado inferior a 2 semanas, aunque para ciertas aplicaciones, puede ser útil tener una velocidad de curado mucho más rápida, por ejemplo, inferior a 24 horas. La vida útil se refiere al período de tiempo durante el cual la composición permanece viable para su aplicación a temperatura ambiente después de que el catalizador se libere.

En ciertas realizaciones, las composiciones que comprenden un polímero que contiene azufre terminado en tiol, un agente de curado de poliepóxido y un catalizador de amina encapsulado por matriz, después de exponerse la composición a una temperatura de 200 °F (93,33 °C) durante 5 minutos, presentan una vida útil inferior a 8 horas y un tiempo de curado de 7 días a temperatura y humedad ambiente. La vida útil de una composición correspondiente sin tratamiento térmico superior a 2 semanas. En algunas de dichas realizaciones, el polioéter terminado en tiol es Permapol® 3.1E y el poliepóxido es EPON® 828, DEN® 431 o una combinación de los mismos.

Formulaciones

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más componentes adicionales adecuados para su uso en selladores aeroespaciales y dependerán, al menos en parte, de las características de rendimiento deseadas del sellador curado en las condiciones de uso.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden uno o más de un promotor de la adhesión. Puede haber presentes uno o más promotores de la adhesión en una cantidad del 0,1 % en peso al 15 % en peso de una composición, inferior al 5 % en peso, inferior al 2 % en peso y, en ciertas realizaciones, inferior al 1 % en peso, basada en el peso seco total de la composición. Los ejemplos de promotores de la adhesión incluyen compuestos fenólicos, tales como resina fenólica Metilon® y organosilanos, tales como silanos con funcionalidad epoxi, mercapto o amino, tales como Silquest® A-187 y Silquest® A1100. Otros promotores de la adhesión útiles son conocidos en la técnica.

Los promotores de la adhesión adecuados incluyen promotores de la adhesión que contienen azufre tales como aquellos desvelados en la Solicitud de los EE.UU. N.º 13/529.183, presentada el 21 de junio de 2012.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más diferentes tipos de carga. Las cargas adecuadas incluyen las conocidas habitualmente en la técnica, incluyendo cargas inorgánicas, tales como negro de carbón y carbonato de calcio (CaCO_3), sílice, polvos de polímeros y cargas ligeras. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la Patente de los EE.UU. N.º 6.525.168. En ciertas realizaciones, una composición incluye del 5 % en peso al 60 % en peso de la carga o combinación de cargas, del 10 % en peso al 50 % en peso y, en ciertas realizaciones, del 20 % en peso al 40 % en peso, basándose en el peso seco total de la composición. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir adicionalmente uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, acelerantes, retardantes del fuego, promotores de la adhesión, disolventes, agentes de enmascaramiento o una combinación de cualquiera de los anteriores. Como puede apreciarse, las cargas y aditivos empleados en una composición pueden seleccionarse de manera que sean compatibles entre sí, así como el componente polimérico, agente de curado y o catalizador.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga de baja densidad. Como se usa en el presente documento, baja densidad, cuando se usa con referencia a dichas partículas significa que las partículas tienen un peso específico de no más de 0,7, en ciertas realizaciones, no más de 0,25 y, en ciertas realizaciones, no más de 0,1. Las partículas de carga ligera adecuadas con frecuencia pertenecen a dos categorías - microesferas y partículas amorfas. El peso específico de las microesferas puede variar de 0,1 a 0,7 e incluyen, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliácridatos y poliolefinas y microesferas de sílice que tienen tamaños de partícula que varían de 5 a 100 micrómetros y un peso específico de 25 (Eccospheres®). Otros ejemplos incluyen microesferas de alúmina/sílice que tienen tamaños de partícula en el intervalo de 5 a 300 micrómetros y un peso específico de 0,7 (Fillite®), microesferas de silicato de aluminio que tienen una gravedad específica de 0,45 a 0,7 (Z-Light®), microesferas de carbonato de calcio recubiertas con copolímero de polivinilideno que tienen un peso específico de 0,13 (Dualite® 6001AE) y microesferas de copolímero de acrilonitrilo recubiertas con carbonato de calcio tales como Dualite® E135, que tienen un tamaño promedio de partícula de 40 μm y una densidad de 0,135 g/cc (Henkel). Las cargas adecuadas para la disminución del peso específico de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas tales como microesferas de Expancel® (disponibles de AkzoNobel) o microesferas de polímero de baja densidad Dualite® (disponible de Henkel). En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga ligeras que comprenden una superficie exterior recubierta con un recubrimiento delgado, tales como aquellas descritas en la Publicación de los EE.UU. N.º 2010/0041839 en los párrafos [0016]-[0052].

En ciertas realizaciones, una carga de baja densidad comprende menos del 2 % en peso de una composición, menos del 1,5 % en peso, menos del 1,0 % en peso, menos del 0,8 % en peso, menos del 0,75 % en peso, menos del 0,7 % en peso y, en ciertas realizaciones, menos del 0,5 % en peso de una composición, en la que el % en peso se basa en el peso total de sólidos secos de la composición.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden al menos una carga que sea eficaz en la reducción del peso específico de la composición. En ciertas realizaciones, el peso específico de una composición es de 0,8 a 1, 0,7 a 0,9, 0,75 a 0,85 y, en ciertas realizaciones, es de 0,8. En ciertas realizaciones, la gravedad específica de una composición es inferior a 0,9, inferior a 0,8, inferior a 0,75, inferior a 0,7, inferior a 0,65, inferior a 0,6 y, en ciertas realizaciones, inferior a 0,55.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden una carga eléctricamente conductora. La conductividad eléctrica y la eficacia de blindaje a IEM/IRF pueden transmitirse a la composición mediante la incorporación de materiales conductores en el polímero. Los elementos conductores pueden incluir, por ejemplo, partículas de metal o recubiertas con metal, tejidos, mallas, fibras y combinaciones de los mismos. El metal puede estar en forma de, por ejemplo, filamentos, partículas, escamas o esferas. Los ejemplos de metales incluyen cobre, níquel, plata, aluminio, estaño y acero. Otros materiales conductores que pueden utilizarse para impartir eficacia de blindaje a IEM/IRF a composiciones poliméricas incluyen partículas conductoras o

fibras que comprenden carbono o grafito. También pueden usarse polímeros conductores tales como politiofenos, polipirroles, polianilina, poli (p-fenilen)vinileno, sulfuro de polifenileno, polifenileno y poliacetileno.

Los ejemplos de cargas eléctricamente no conductoras incluyen materiales tales como, pero no limitados a, carbonato de calcio, mica, poliamida, sílice pirógena, polvo de tamiz molecular, microesferas, dióxido de titanio, tizas, negros alcalinos, celulosa, sulfuro de cinc, espato pesado, óxidos alcalinotérreos e hidróxidos alcalinotérreos. Las cargas también incluyen materiales de hueso de banda alta, tales como sulfuro de cinc y compuestos de bario inorgánicos. En ciertas realizaciones, una composición de base eléctricamente conductora puede comprender una cantidad de carga eléctricamente no conductora que varía del 2 % en peso al 10 % en peso basada en el peso total de la composición base y, en ciertas realizaciones, puede variar del 3 % en peso al 7 % en peso. En ciertas realizaciones, una composición de agente de curado puede comprender una cantidad de carga eléctricamente no conductora que varía de menos del 6 % en peso y, en ciertas realizaciones, que varía del 0,5 % al 4 % en peso, basada en el peso total de la composición de agente de curado.

Las cargas utilizadas para transmitir conductividad eléctrica y eficacia de blindaje a IEM/IRF a composiciones de polímeros son bien conocidas en la técnica. Los ejemplos de cargas eléctricamente conductoras incluyen cargas a base de metales nobles eléctricamente conductores, tales como plata pura; metales nobles recubiertos con metalizados nobles tales como oro recubierto con plata; metales no nobles recubiertos con metales nobles, tales como cobre, níquel o aluminio recubiertos con plata, por ejemplo, partículas de núcleo de aluminio recubiertas con plata o partículas de cobre recubiertas con platino; vidrio, plástico o cerámica recubiertos con metales nobles, tales como microesferas de vidrio recubiertas con plata, aluminio recubierto con metal noble o microesferas de plástico recubiertas con metal noble; mica recubierta con metal noble; y otras cargas conductoras de metal noble de este tipo. También pueden usarse materiales a base de metales no nobles e incluyen, por ejemplo, metales no nobles recubiertos con metales no nobles tales como partículas de hierro de cobre recubiertas con cobre o cobre recubierto con níquel; metales no nobles, por ejemplo, cobre, aluminio, níquel, cobalto; no metales recubiertos con metales no nobles, por ejemplo, grafito recubierto con níquel y materiales no metálicos tales como negro de carbono y grafito. También pueden usarse combinaciones de cargas eléctricamente conductoras para satisfacer la conductividad deseada, la eficacia de blindaje a IEM/IRF, la dureza y otras propiedades adecuadas para una aplicación particular.

La forma y tamaño de las cargas eléctricamente conductoras utilizadas en las composiciones de la presente divulgación pueden tener cualquier forma y tamaño adecuados para transmitir eficacia de blindaje a IEM/IRF a la composición curada. Por ejemplo, las cargas pueden ser de cualquier forma que se use generalmente en la fabricación de cargas eléctricamente conductoras, incluyendo esférica, en escamas, en plaquetas, en partículas, en polvo, irregular y fibra. En ciertas composiciones de sellador de la divulgación, una composición de base puede comprender grafito recubierto con Ni en forma de una partícula, en polvo o en escamas. En ciertas realizaciones, la cantidad de grafito recubierto con Ni en una composición de base puede variar del 40 % en peso al 80 % en peso y, en ciertas realizaciones, puede variar del 50 % en peso al 70 % en peso, basada en el peso total de la composición de base. En ciertas realizaciones, una carga eléctricamente conductora puede comprender fibra de Ni. La fibra de Ni puede tener un diámetro que varía de 10 μm a 50 μm y tiene una longitud que varía de 250 μm a 750 μm . Una composición de base puede comprender, por ejemplo, una cantidad de fibra de Ni que varía del 2 % en peso al 10 % en peso y, en ciertas realizaciones, del 4 % en peso al 8 % en peso, basada en el peso total de la composición base.

También pueden usarse fibras de carbono, en particular fibras de carbono grafitado, para transmitir conductividad eléctrica a las composiciones de la presente divulgación. Las fibras de carbono formadas por métodos de pirólisis en fase de vapor y grafitadas mediante tratamiento térmico y que son huecas o sólidas con un diámetro de fibra que varía de 0,1 micrómetros a varios micrómetros, tienen una alta conductividad eléctrica. Como se desvela en la Patente de los EE.UU. N.º 6.184.280, pueden usarse microfibras de carbono, nanotubos o fibrillas de carbono que tengan un diámetro externo inferior a 0,1 μm a decenas de nanómetros como cargas eléctricamente conductoras. Un ejemplo de fibra de carbono grafitado adecuado para las composiciones conductoras de la presente divulgación incluye Panex® 30MF (Zoltek Companies, Inc., San Luis, MO), una fibra redonda de 0,921 μm de diámetro que tiene una resistividad eléctrica de 0,00055 $\Omega\text{-cm}$.

El tamaño de partícula promedio de una carga eléctricamente conductora puede estar dentro de un intervalo útil para transmitir conductividad eléctrica a una composición a base de polímero. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el tamaño de partícula de la una o más cargas puede variar de 0,25 μm a 250 μm , en ciertas realizaciones puede variar de 0,25 μm a 75 μm y, en ciertas realizaciones, puede variar de 0,25 μm a 60 μm . En ciertas realizaciones, la composición de la presente divulgación puede comprender Ketjenblack® EC-600 JD (Akzo Nobel, Inc., Chicago, IL), un negro de carbono eléctricamente conductor caracterizado por una absorción de yodo de 1000-11500 mg/g (método de ensayo J0/84-5) y un volumen de poro de 480-510 $\text{cm}^3/100\text{ g}$ (absorción DBP, KTM 81-3504). En ciertas realizaciones, una carga de negro de carbono eléctricamente conductora es Black Pearls 2000 (Cabot Corporation, Boston, MA).

En ciertas realizaciones, pueden usarse polímeros eléctricamente conductores para transmitir o modificar la conductividad eléctrica de las composiciones de la presente divulgación. Se sabe que los polímeros que tienen átomos de azufre incorporados en grupos aromáticos o adyacentes a dobles enlaces, tal como en sulfuro de polifenileno y politiofeno, son eléctricamente conductores. Otros polímeros eléctricamente conductores incluyen, por

ejemplo, polipirroles, polianilina, poli(p-fenilen)vinileno y poliacetileno. En ciertas realizaciones, los polímeros que contienen azufre que forman una composición de base pueden ser polisulfuros y/o politioéteres. Como tales, los polímeros que contienen azufre pueden comprender grupos aromáticos de azufre y átomos de azufre adyacentes a dobles enlaces conjugados tales como grupos vinilciclohexeno-dimercaptodioxaoctano, para potenciar la conductividad eléctrica de las composiciones de la presente divulgación.

Las composiciones de la presente divulgación pueden comprender más de una carga eléctricamente conductora y la más de una carga eléctricamente conductora puede ser de los mismos o diferentes materiales y/o formas. Por ejemplo, una composición selladora puede comprender fibras de Ni eléctricamente conductoras y grafito recubierto con Ni eléctricamente conductor en forma de polvo, partículas o escamas. La cantidad y el tipo de carga eléctricamente conductora pueden seleccionarse para producir una composición selladora que, cuando se cure, presente una resistencia laminar (resistencia de cuatro puntos) inferior a $0,50 \Omega/\text{cm}^2$ y, en ciertas realizaciones, una resistencia laminar inferior a $0,15 \Omega/\text{cm}^2$. La cantidad y tipo de carga también pueden seleccionarse para proporcionar un blindaje a IEM/IRF en un intervalo de frecuencia de 1 MHz a 18 GHz para una abertura sellada usando una composición selladora de la presente divulgación.

La corrosión galvánica de las superficies de metal diferentes y las composiciones conductoras de la presente divulgación puede minimizarse o evitarse mediante la adición de inhibidores de la corrosión a la composición y/o mediante la selección de cargas conductoras apropiadas. En ciertas realizaciones, los inhibidores de la corrosión incluyen cromato de estroncio, cromato de calcio, cromato de magnesio y combinaciones de los mismos. La Patente de los EE.UU. N.º 5.284.888 y la Patente de los EE.UU. N.º 5.270.364 desvelan el uso de triazoles aromáticos para inhibir la corrosión de superficies de aluminio y de acero. En ciertas realizaciones, un eliminador de oxígeno de protección tal como Zn puede usarse como un inhibidor de la corrosión. En ciertas realizaciones, el inhibidor de la corrosión puede comprender menos del 10 % en peso del peso total de la composición conductora de la electricidad. En ciertas realizaciones, el inhibidor de la corrosión puede comprender una cantidad comprendida entre el 2 % en peso y el 8 % en peso del peso total de la composición conductora de la electricidad. La corrosión entre superficies de metal diferentes también puede impedirse o evitarse mediante la selección del tipo, cantidad y propiedades de las cargas conductoras que comprenden la composición.

En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende del 50 % en peso al 90 % en peso de una composición, del 60 % en peso al 90 % en peso, del 70 % en peso al 90 % en peso y, en ciertas realizaciones, del 80 % en peso al 90 % en peso de la composición, en el que el % en peso se basa en el peso total de sólidos secos de la composición.

Una composición también puede incluir cualquier número de aditivos según se desee. Los ejemplos de aditivos adecuados incluyen plastificantes, pigmentos, agentes tensioactivos, promotores de la adhesión, agentes tixotrópicos, retardantes del fuego, agentes de enmascaramiento y aceleradores (tales como aminas, incluyendo 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano, DABCO®) y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Cuando se usan, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad que varía, por ejemplo, del 0 % al 60 % en peso. En ciertas realizaciones, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad que varía del 25 % al 60 % en peso.

Usos

Pueden usarse composiciones proporcionadas por la presente divulgación, por ejemplo, en selladores, recubrimientos, encapsulantes y composiciones de protección. Un sellador incluye una composición capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir las condiciones de funcionamiento, tales como la humedad y la temperatura, y bloquean al menos parcialmente la transmisión de materiales, tales como agua, combustible y otros líquidos y gases. Una composición de recubrimiento incluye un recubrimiento que se aplica a la superficie de un sustrato para, por ejemplo, mejorar las propiedades del sustrato tales como el aspecto, la adhesión, la humectabilidad, la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste, la resistencia a combustibles y/o la resistencia a la abrasión. Una composición de protección incluye un material útil en un montaje electrónico para proporcionar resistencia a los golpes y las vibraciones y para excluir la humedad y los agentes corrosivos. En ciertas realizaciones, las composiciones selladoras proporcionadas por la presente divulgación son útiles, por ejemplo, como selladores aeroespaciales y como revestimientos para depósitos de combustible.

En ciertas realizaciones, las composiciones, tales como los selladores, pueden proporcionarse como composiciones de varios envases, tales como composiciones de dos envases, en las que un solo envase comprende uno o más polímeros que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación y un segundo envase comprende uno o más poliepóxidos. Pueden añadirse aditivos y/u otros materiales a cualquier componente según se desee o sea necesario. Los dos envases pueden combinarse y mezclarse antes de su uso. En ciertas realizaciones, la vida útil de la mezcla de los uno o más polímeros que contienen azufre y poliepóxidos mezclados es de al menos 12 horas, al menos 24 horas, al menos 48 horas y, en ciertas realizaciones, más de 48 horas, en las que la vida útil se refiere al período de tiempo durante el cual la composición mezclada sigue siendo adecuada para su uso como sellador después de la mezcla.

En ciertas realizaciones, para el almacenamiento y el transporte, los componentes de la composición, incluyendo un polímero que contiene azufre bloqueado con sililo y agente de curado de poliepóxido, se combinan en un recipiente y se sellan frente a la humedad y se protegen del calor. Mientras esté sellada frente a la humedad en el recipiente, la composición es estable y permanece sustancialmente sin curar durante un período de tiempo prolongado.

En ciertas realizaciones, una composición se cura a una cura libre de pegajosidad dentro de 24 horas a 72 horas después del tiempo de trabajo útil a una temperatura de 25 °C o superior. El tiempo para formar un sello viable usando composiciones curables por humedad proporcionadas por la presente divulgación puede depender de varios factores como puede apreciarse por los expertos en la materia y como se define por los requisitos de las normas y las especificaciones aplicables. En general, la composición curable proporcionada por la presente divulgación desarrolla fuerza de adhesión 3 días a 7 días después de la aplicación a una superficie. En general, la fuerza de adhesión completa, así como otras propiedades de las composiciones curadas proporcionadas por la presente divulgación, se desarrolla plenamente en los 7 días siguientes a la mezcla y aplicación de una composición curable a una superficie.

Las composiciones, incluyendo los selladores, proporcionadas por la presente divulgación pueden aplicarse a cualquiera de diversos sustratos. Los ejemplos de sustratos a los que puede aplicarse una composición incluyen metales tales como titanio, acero inoxidable y aluminio, cualquiera de los cuales puede estar anodizado, imprimado, recubierto con compuesto orgánico o recubierto con cromato; epoxi; uretano; grafito; fibra de vidrio compuesta; Kevlar®; acrílicos; y policarbonatos. En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden aplicarse a un recubrimiento sobre un sustrato, tal como un recubrimiento de poliuretano.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden aplicarse directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior mediante cualquier proceso de recubrimiento adecuado conocido por los expertos habituales en la materia.

Además, se proporcionan métodos para el sellado de una abertura utilizando una composición proporcionada por la presente divulgación. Estos métodos comprenden, por ejemplo, aplicar una composición proporcionada por la presente divulgación a una superficie para sellar una abertura y curar la composición. En ciertas realizaciones, un método para el sellado de una abertura comprende aplicar una composición selladora proporcionada por la presente divulgación a una o más superficies que definen una abertura, (b) ensamblar las superficies que definen la abertura y (c) curar el sellador, para proporcionar una abertura sellada.

En ciertas realizaciones, una composición puede curarse en condiciones ambientales, donde las condiciones ambientales se refieren a una temperatura de 20 °C a 25 °C y la humedad atmosférica. En ciertas realizaciones, una composición puede curarse en condiciones que abarcan una temperatura de 0 °C a 100 °C y una humedad del 0 % de humedad relativa al 100 % de humedad relativa. En ciertas realizaciones, una composición puede curarse a una temperatura superior tal como al menos 30 °C, al menos 40 °C y, en ciertas realizaciones, al menos 50 °C. En ciertas realizaciones, una composición puede curarse a temperatura ambiente, por ejemplo, 25 °C. En ciertas realizaciones, una composición puede curarse por exposición a radiación actínica, tal como radiación ultravioleta. Como también se apreciará, los métodos pueden usarse para sellar aberturas en vehículos aeroespaciales, incluyendo aeronaves y vehículos aeroespaciales.

El tiempo para formar un sello viable usando composiciones curables de la presente divulgación puede depender de varios factores como puede apreciarse por los expertos en la materia y como se define por los requisitos de las normas y especificaciones aplicables. En general, las composiciones curables de la presente divulgación desarrollan fuerza de adhesión 3 días a 7 días después de la mezcla y la aplicación a una superficie. En general, la fuerza de adhesión completa, así como otras propiedades de las composiciones curadas de la presente divulgación, se desarrolla completamente en los 7 días siguientes a la mezcla y aplicación de una composición curable a una superficie.

Las composiciones curadas desveladas en el presente documento, tales como selladores curados, presentan propiedades aceptables para su uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, es deseable que los selladores utilizados en aviación y aplicaciones aeroespaciales presenten las siguientes propiedades: resistencia al pelado superior a 20 libras por pulgada lineal (pli) en sustratos con la Especificación de Material Aeroespacial (AMS, del inglés *Aerospace Material Specification*) 3265B determinada en condiciones secas, después de la inmersión en JRF durante 7 días y después de la inmersión en una solución de NaCl al 3 % de acuerdo con las especificaciones de ensayo AMS 3265B; resistencia a la tracción de entre 300 libras por pulgada cuadrada (psi) (2,07 Mpa) y 400 psi (2,75 Mpa); resistencia al desgarro superior a 50 libras por pulgada lineal (pli); alargamiento entre el 250 % y el 300 %; y dureza superior a 40 Durómetro A. Estas y otras propiedades del sellador curado apropiado para aplicaciones de aviación y aeroespaciales se desvelan en la norma AMS 3265B. También es deseable que, cuando se curen, las composiciones de la presente divulgación utilizadas en aplicaciones de aviación y aeronaves presenten un hinchamiento de volumen en porcentaje no superior al 25 % después de su inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y presión ambiente en JRF de tipo 1. Otras propiedades, intervalos y/o umbrales pueden ser apropiados para otras aplicaciones del sellador.

En ciertas realizaciones, por tanto, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes a

combustibles. Como se usa en el presente documento, la expresión "resistente a combustibles" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, tal como un sellador, que presenta un aumento de volumen en porcentaje no superior al 40 %, en algunos casos no superior al 25 %, en algunos casos no superior al 20 %, en otros casos no superior al 10 %, después de la inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiente en fluido de chorro de referencia (JRF, del inglés *Jet Reference Fluid*) de Tipo I de acuerdo con métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales) o la norma AMS 3269 (Especificación de Material Aeroespacial). El Fluido de Chorro de Referencia JRF de Tipo I, como se emplea para la determinación de la resistencia a combustibles, tiene la siguiente composición: tolueno: 28 ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 ± 1 % en volumen; isooctano: 38 ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: $1 \pm 0,005$ % en volumen (véase la norma AMS 2629, expedida el 1 de julio de 1989, § 3.1.1 etc., disponible de SAE (Sociedad de Ingenieros de Automoción, por sus siglas en inglés)).

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas en el presente documento proporcionan un producto curado, tal como un sellador, que presenta un alargamiento a la tracción de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 400 psi (2,75 MPa) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en el AMS 3279, § 3.3. 17.1, el procedimiento de ensayo AS5127/1, § 7.7.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellador, que presenta una resistencia al cizallamiento del solapado de superior a 200 psi (1,38 MPa), tal como al menos 220 psi (1,51 Mpa), al menos 250 psi (1,72 Mpa) y, en algunos casos, al menos 400 psi (2,75 MPa), cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma SAE AS5127 1 párrafo/7,8.

En ciertas realizaciones, un sellador curado que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación cumple o supera los requisitos para los selladores aeroespaciales como se establece en la norma AMS 3277.

También se desvelan aberturas, incluyendo aberturas de vehículos aeroespaciales, selladas con composiciones proporcionadas por la presente divulgación.

En ciertas realizaciones, una composición selladora eléctricamente conductora proporcionada por la presente divulgación presenta las siguientes propiedades medidas a temperatura ambiente después de la exposición a 500 °F (260 °C) durante 24 horas: una resistividad superficial inferior a 1 ohmio/cuadrado, una resistencia a la tracción superior a 200 psi (1,38 MPa), un alargamiento superior al 100 % y un fallo cohesivo del 100 % medido de acuerdo con la norma MIL-C-27725.

En ciertas realizaciones, un sellador curado proporcionado por la presente divulgación presenta las siguientes propiedades cuando se cura durante 2 días a temperatura ambiente, 1 día a 140 °F (60 °C) y 1 día a 200 °F (93,33 °C): una dureza en seco de 49, una resistencia a la tracción de 428 psi (2,95 Mpa) y una elongación del 266 %; y después de 7 días en JRF, una dureza de 36, una resistencia a la tracción de 312 psi (2,15 MPa) y una elongación del 247 %.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación presentan una dureza Shore A (curación de 7 días) superior a 10, superior a 20, superior a 30 y, en ciertas realizaciones, superior a 40; una resistencia a la tracción superior a 10 psi (0,07 Mpa), superior a 100 psi (0,69 Mpa), superior a 200 psi (1,38 MPa) y, en ciertas realizaciones, superior a 500 psi (3,44 Mpa); un alargamiento superior al 100 %, superior al 200 %, superior al 500 % y, en ciertas realizaciones, superior al 1,000 %; y un hinchamiento tras la exposición a JRF (7 días) inferior al 20 %.

Ejemplos

Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se ilustran adicionalmente mediante referencia a los siguientes ejemplos, que describen la síntesis, propiedades y usos de ciertos polímeros que contienen azufre, poliepóxidos y catalizadores de amina de liberación controlada; y composiciones que comprenden polímeros que contienen azufre, poliepóxidos y catalizadores de amina de liberación controlada. Será evidente para los expertos en la materia que pueden ponerse en práctica muchas modificaciones, tanto de materiales como de métodos, sin apartarse del alcance de la divulgación.

Ejemplo 1

Preparación de catalizador de liberación controlada

Se mezclaron 9,37 gramos de Intelimer® 13-6 (de Air Products and Chemicals, Allentown, PA) y 0,63 gramos de 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7 (DBU) a 80 °C durante 30 minutos. La mezcla se enfrió rápidamente a temperatura ambiente y después se molió en polvo con un tamaño medio de partícula de 20 micrómetros a 50 micrómetros.

Ejemplo 2

Preparación de catalizador de liberación controlada

Se mezclaron 9,00 gramos de Intelimer® 13-6 (de Air Products and Chemicals, Allentown, PA) y 1,00 gramo de 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7 (DBU) a 80 °C durante 30 minutos. La mezcla se enfrió rápidamente a temperatura ambiente y después se molió en polvo.

Ejemplo 3**Preparación de catalizador de liberación controlada**

Se mezclaron 9,00 gramos de Intelimer® 13-6 (de Air Products and Chemicals, Allentown, PA) y 1,00 gramo de DABCO 33-LV (de Air Products and Chemicals, Allentown, PA) a 80 °C durante 30 minutos. La mezcla se enfrió rápidamente a temperatura ambiente y después se molió en polvo.

Ejemplo 4**Síntesis de polímero de politioéter terminado en tiol**

En un matraz de 2 l, se mezclaron 524,8 g (3,32 mol) de dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) y 706,7 g (3,87 mol) de dimercaptodioxaoctano (DMDO) con 19,7 g (0,08 mol) de trialilcianurato (TAC) y se calentaron a 77 °C. A la mezcla de reacción calentada se le añadieron 4,6 g (0,024 mol) de un catalizador de radicales libres de azobisnitrilo (VAZO® 67, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), disponible en el mercado de DuPont). La reacción transcurrió sustancialmente hasta su terminación después de 2 horas para proporcionar 1,250 g (0,39 mol, rendimiento del 100 %) de una resina de politioéter líquida que tiene una Tg de -68 °C y una viscosidad de 65 poises. La resina era de color ligeramente amarillo y tenía poco olor.

La síntesis del politioéter y otros politioéteres adecuados se desvela en la Patente de los EE.UU. N.º 6.172.179.

Ejemplo 5**Síntesis de polímero de politioéter bloqueado con sililo**

Se añadieron Permapol® P3.1E (1,402 g, un polímero de politioéter terminado en tiol, disponible de PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA), 511,85 ml de tolueno y 152,35 g de trietilamina a un matraz de 3 bocas de 2 litros, de fondo redondo, equipado con un termopar y un embudo de adición. La mezcla de reacción se agitó durante aproximadamente 30 minutos o hasta que la mezcla se emulsionó visiblemente. Se añadieron 166,86 g de trietilclorosilano a un embudo de adición y se añadieron lentamente a la mezcla de reacción gota a gota a temperatura ambiente durante el transcurso de 30 minutos, asegurándose de que la temperatura nunca fuera superior a 30 °C. Después de la adición completa del trietilclorosilano, la reacción se dejó en agitación durante 2-16 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se diluyó con tolueno, se filtró sobre un embudo fritado, grueso, y se almacenó en un recipiente a prueba de humedad para proporcionar un polímero de politioéter bloqueado con sililo.

Ejemplo comparativo 6**Formulación selladora**

Un sellador se preparó mezclando 50 gramos de la composición de base que se muestra en la Tabla 1, 9 gramos de acelerador que se muestra en la Tabla 2 y 2,95 gramos del catalizador de amina de liberación controlada del Ejemplo 1.

Una porción del sellador se calentó a 77 °C (180 °F) durante 5 minutos y después se dejó curar adicionalmente en condiciones ambientales. Una segunda porción del sellador se curó en condiciones ambientales sin calentamiento. El perfil de curado del sellador se muestra en la Figura 1, donde el estado de curado se clasifica de acuerdo con la Tabla 3.

La composición de base se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de base.

Composición	Peso, g
Promotor de la adhesión fenólico/de polisulfuro	1
Sílice pirógena	1,5
Carbonato de calcio	55
Hidróxido de aluminio	10

Titanato de tetra-n-butilo	0,5
Dióxido de titanio	1
Resina fenólica Metilon® 75108	1,5
Polímero Permapol® P3.1	90

El promotor de adhesión fenólico/de polisulfuro se preparó haciendo reaccionar un 31 % de resina fenólica Varcum® 29202, un 66 % de polisulfuro Thiokol® LP-3 y un 3 % de un polímero preparado de acuerdo con el Ejemplo 4 de la Patente de los EE.UU. N.º 4.623.711 (en una relación de 1 mol de ditiol a 1 mol de polisulfuro) a una temperatura de 66 °C (150 °F) durante 45 min, después se calentó a 110 °C (230 °F) durante un período de 45-60 minutos, después se calentó a 110 °C (230 °F) durante 165 min.

La composición aceleradora se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición aceleradora.

Composición	Peso, g
Silquest® A-187	5,3
Ferbam® 76 % WDG	0,2
Carbonato de calcio	90
Plastificante de terfenilo hidrogenado	24
Negro de carbono	0,5
Epoxi DEN® 431 Novolac	50
Resina epoxi Epon® 828	50

Tabla 3. Clasificación del estado de curado

Escala	Descripción
0-1600	Viscosidad real medida por CAP 2000 Viscosímetro usando un huso n.º 6, velocidad 50 rpm
2000-3000	Exprimible menos de 0,005 pulgadas (0,0127 cm) entre dos piezas de placas de metal a mano
4000	Apenas exprimible a mano
5000	Exprimible menos de 0,005 pulgadas (0,0127 cm) entre dos piezas de placas de metal con una llave de ajuste dinamométrica a 40 psi (0,27 Mpa)
6000	Dureza, Shore A, 0-15
7000	Dureza, Shore A, 20
8000	Dureza, Shore A, 30
9000	Dureza, Shore A, 35
10000	Dureza, Shore A, 40

Ejemplo 7

Politioéter bloqueado con sililo y amina encapsulada por matriz

Se preparó sellador del Ejemplo 7A mezclando 50 gramos de la composición de base que se muestra en la Tabla 4, 9 gramos de acelerador que se muestra en la Tabla 5 y 0,708 gramos de catalizador de liberación controlada de amina Ejemplo 2.

Se preparó sellador del Ejemplo 7B mezclando 50 gramos de la composición de base que se muestra en la Tabla 4, 9 gramos de acelerador que se muestra en la Tabla 5 y 0,708 gramos de catalizador de amina de liberación controlada del Ejemplo 3.

Una porción de ambos selladores se mantuvo en condiciones ambientales durante dos semanas. Se registraron la vida útil y el tiempo de curado. Los resultados se muestran en la Tabla 6. Está claro que ambos selladores tuvieron una vida útil muy larga de aproximadamente 5 días; y ambos selladores se curaron en 2 semanas.

Se prepararon dos conjuntos de muestras de cizalla por solape de acuerdo con la norma SAE AS5127. El primer conjunto de las muestras se preparó usando los selladores recién fabricados; mientras que el segundo conjunto de muestras se fabricó usando los selladores (denominados "selladores abiertos durante 5 día") que se mantuvieron en condiciones ambientales durante 5 días después de que fabricaran. La resistencia a la cizalla por solape se sometió a ensayo en ambos conjuntos de muestras y el porcentaje de fallo cohesivo se registró en la Tabla 7. Está claro a partir de los resultados presentados en la Tabla 7 que el rendimiento de los selladores después de 5 días fue comparable al rendimiento de los selladores recién fabricados.

Tabla 4 Composición de base

Composición	Peso, g
Promotor de la adhesión fenólico/de polisulfuro	1
Sílice pirógena	1,5
Carbonato de calcio	55
Hidróxido de aluminio	10
Titanato de tetra-n-butilo	0,5
Dióxido de titanio	1
Resina fenólica Metilon® 75108	1,5
Polímero del Ejemplo 5	90

- 5 El promotor de la adhesión fenólico/de polisulfuro se preparó haciendo reaccionar un 31 % de resina fenólica Varcum® 29202, un 66 % de polisulfuro Thiokol® LP-3 y un 3 % de un polímero preparado de acuerdo con el Ejemplo 4 de la Patente de los EE.UU. N.º 4.623.711 (en una relación de 1 mol de ditiol a 1 mol de polisulfuro) a una temperatura de 66 °C (150 °F) durante 45 min, después se calentó a 110 °C (230 °F) durante un período de 45-60 minutos y después se calentó a 110 °C (230 °F) durante 165 min.

- 10 La composición del acelerador se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5 Composición aceleradora

Composición	Peso, g
Silquest® A-187	5,3
Ferbam® 76 % WDG	0,2
Carbonato de calcio	90
Plastificante de terfenilo hidrogenado	24
Negro de carbono	0,5
Epoxi DEN® 431 Novolac	50
Resina epoxi Epon® 828	50

Tabla 6. Tiempo de vida útil y tiempo de curado

Ejemplo	Tiempo de vida útil, días	Tiempo de curado, días
7A	5	~ 14
7B	5	~ 14

15

Tabla 7. Rendimiento del sellador.

Ejemplo	Resistencia a la cizalla con solape (psi)/fallo de cohesión (%), para el sellador recién fabricado	Resistencia a la cizalla con solape (psi)/fallo de cohesión (%), para selladores abiertos hace 5 días
7A	183 (1,26 MPa)/100 % de FC	173 (1,19 MPa)/100 % de FC
7B	241 (1,66 MPa)/100 % de FC	248 (1,71 MPa)/100 % de FC

La viscosidad del sellador a lo largo del tiempo cuando se expone a la humedad ambiente y cuando se sella frente a la humedad ambiente se muestra en la FIG. 2 y en la Tabla 3.

20

Ejemplo comparativo 1

Un sellador se preparó mezclando 50 gramos de la composición de base del Ejemplo 6, 9 gramos del acelerador del Ejemplo 6 y 0,21 gramos de 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7.

25

El sellador se dejó curar en condiciones ambientales. El sellador se curó completamente en 4 horas.

La composición del acelerador se muestra en la Tabla 5.

30

Tabla 5 Composición aceleradora

Composición	Peso, g
Silquest® A-187	5,3
Ferbam® 76 % WDG	0,2
Carbonato de calcio	90

Plastificante de terfenilo hidrogenado	24
Negro de carbono	0,5
Epoxi DEN® 431 Novolac	50
Resina epoxi Epon® 828	50

Tabla 6. Tiempo de vida útil y tiempo de curado

Ejemplo	Tiempo de vida útil, días	Tiempo de curado, días
7A	5	~ 14
7B	5	~ 14

Tabla 7. Rendimiento del sellador.

Ejemplo	Resistencia a la cizalla con solape (psi)/fallo de cohesión (%), para el sellador recién fabricado	Resistencia a la cizalla con solape (psi)/fallo de cohesión (%), para selladores abiertos hace 5 días
7A	183 (1,26 MPa)/100 % de FC	173 (1,19 MPa)/100 % de FC
7B	241 (1,66 MPa)/100 % de FC	248 (1,71 MPa)/100 % de FC

La viscosidad del sellador a lo largo del tiempo cuando se expone a la humedad ambiente y cuando se sella frente a la humedad ambiente se muestra en la FIG. 2 y en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 1

Un sellador se preparó mezclando 50 gramos de la composición de base del Ejemplo 6, 9 gramos del acelerador del Ejemplo 6 y 0,21 gramos de 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7.

El sellador se dejó curar en condiciones ambientales. El sellador se curó completamente en 4 horas.

Por último, hay que señalar que existen formas alternativas de ejecución de las realizaciones desveladas en el presente documento. En consecuencia, las presentes realizaciones han de considerarse como ilustrativas y no restrictivas. Además, las reivindicaciones no han de limitarse a los detalles proporcionados en el presente documento y están destinadas al alcance pleno y a equivalentes del mismo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- 5 (a) un polímero que contiene azufre, seleccionado entre un polímero que contiene azufre terminado en tiol, un polímero que contiene azufre terminado en tiol bloqueado y una combinación de los mismos;
 (b) un agente de curado de poliepóxido; y
 (c) un catalizador de amina de liberación controlada,

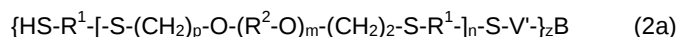
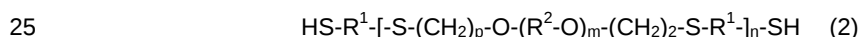
10 en la que el catalizador de amina de liberación controlada se incorpora en un encapsulante de matriz que comprende un polímero cristalino que incorpora gotitas o partículas que comprenden un catalizador de amina.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero que contiene azufre comprende un politioéter.

15 3. La composición de la reivindicación 2, en la que el polímero que contiene azufre comprende un politioéter terminado en tiol.

4. La composición de la reivindicación 3, en la que el politioéter terminado en tiol se selecciona entre un politioéter terminado en tiol difuncional, un politioéter terminado en tiol trifuncional y una combinación de los mismos; o

- 20 - **se caracteriza por** una funcionalidad promedio de 2,05 a 3; o
 - se selecciona entre un politioéter terminado en tiol de Fórmula (2), un politioéter terminado en tiol de Fórmula (2a) y una combinación de los mismos:



en las que:

30 cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiílo C_{2-10} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-14} , heterocicloalcanodiílo C_{5-8} y $\text{-[(-CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(-CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, en donde:

- 35 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5;
 r es un número entero de 2 a 10;
 cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y

40 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-,
 en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiílo C_{1-10} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-14} y $\text{-[(-CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(-CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, en donde s, q, r, R^3 y X son como se han definido para R^1 ;
 m es un número entero de 0 a 50;
 n es un número entero de 1 a 60;
 45 p es un número entero de 2 a 6;
 B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente, terminado en vinilo B(-V)_z en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y
 cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal; y cada -V'- deriva de la reacción de -V con un tiol.

5. La composición de la reivindicación 3, en la que el politioéter terminado en tiol comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

- 55 (a) un ditiol de Fórmula (3):



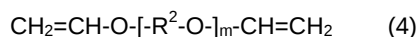
en la que:

60 R^1 se selecciona entre alcanodiílo C_{2-6} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-10} , heterocicloalcanodiílo C_{5-8} y $\text{-[(-CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$; en donde:

- 65 cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR- en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 r es un número entero de 2 a 10; y

5 (b) un divinil éter de Fórmula (4):



en la que:

10 cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiílo C_{1-10} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-14} y $[-(\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q-(-\text{CHR}^3)_r$, en donde s, q, r, R^3 y X son como se han definido para R^1 ;

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

15 p es un número entero de 2 a 6.

6. La composición de la reivindicación 5, en la que los reactivos comprenden (c) un compuesto polifuncional $\text{B}(-\text{V})_z$, en donde:

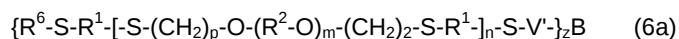
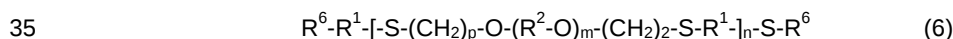
20 z es un número entero de 3 a 6; y

cada -V es un resto que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol.

7. La composición de la reivindicación 2, en la que el polímero que contiene azufre comprende un polímero que contiene azufre terminado en tiol bloqueado que comprende un politioéter bloqueado con sililo.

25 8. La composición de la reivindicación 7, en la que el politioéter bloqueado con sililo se selecciona entre un politioéter bloqueado con sililo difuncional, un politioéter bloqueado con sililo trifuncional y una combinación de los mismos, preferentemente el politioéter bloqueado con sililo **se caracteriza por** una funcionalidad promedio de 2,05 a 3.

30 9. La composición de la reivindicación 7, en la que el politioéter bloqueado con sililo se selecciona entre un politioéter bloqueado con sililo de Fórmula (6), un politioéter bloqueado con sililo de Fórmula (6a) y una combinación de los mismos:



en las que:

40 cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiílo C_{2-6} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-10} , heterocicloalcanodiílo C_{5-8} y $[-(\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q-(-\text{CHR}^3)_r$; en donde:

45 s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

r es un número entero de 2 a 10;

cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y

50 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiílo C_{1-10} , cicloalcanodiílo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiílo C_{6-14} y $[-(\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q-(-\text{CHR}^3)_r$, en donde s, q, r, R^3 y X son como se han definido anteriormente;

m es un número entero de 0 a 50;

55 n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

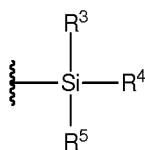
B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente, terminado en alqueno B(-V)_z en donde:

60 z es un número entero de 3 a 6; y

cada -V es un grupo que comprende un grupo alqueno terminal; y

cada -V' deriva de la reacción de -V con un tiol; y

cada R^6 es independientemente un resto que comprende un grupo terminal de Fórmula (7):

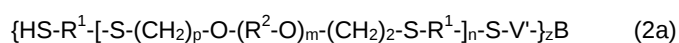
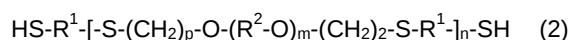


(7)

en la que R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan cada uno independientemente entre un grupo n-alquilo C_{1-6} , un grupo alquilo ramificado C_{3-6} , un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido y un grupo fenilo.

10. La composición de la reivindicación 7, en la que el polioéter bloqueado con sililo comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un polioéter seleccionado entre un polioéter terminado en tior de Fórmula (2), un polioéter terminado en tior de Fórmula (2a) y una combinación de los mismos:



en las que:

cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodifilo C_{2-6} , cicloalcanodifilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodifilo C_{6-10} , heterocicloalcanodifilo C_{5-8} y $\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X]}_q\text{[-(CHR}^3\text{)}_r\text{-]}$, en donde:

s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;
r es un número entero de 2 a 10;

cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodifilo C_{1-10} , cicloalcanodifilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodifilo C_{6-14} y $\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X]}_q\text{[-(CHR}^3\text{)}_r\text{]-}$, en donde s, q, r, R^3 y X son como se han definido anteriormente;

m es un número entero de 0 a 50;

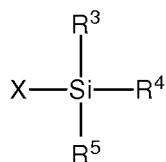
n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente, terminado en alqueno B(-V)_z en donde:

z es un número entero de 3 a 6; y
cada -V es un grupo que comprende un grupo alqueno terminal; y
cada -V'- deriva de la reacción de -V con un tior; y

(b) un halosilano de Fórmula (8):



(8)

en la que:

X es halógeno; y

R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan cada uno independientemente entre un grupo n-alquilo C_{1-6} , un grupo alquilo ramificado C_{3-6} , un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido y un grupo fenilo.

11. La composición de la reivindicación 10, en la que z es 3 y el agente de polifuncionalización es un agente de trifuncionalización.

12. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliepóxido comprende un epoxi difuncional, un epoxi trifuncional o una combinación de los mismos.

13. La composición de la reivindicación 12, en la que el encapsulante de matriz es capaz de liberar el catalizador de amina tras calentamiento o tratamiento con ultrasonidos o a temperatura ambiente.

5 14. La composición de la reivindicación 12, en la que el catalizador de amina se selecciona entre 1,8-diazabicyclo-5,4-0-undeceno-7 (DBU), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) y una combinación de los mismos.

15. Un método de sellado de una abertura que comprende:

- 10 (a) aplicar la composición de la reivindicación 1 a al menos una superficie que define una abertura;
(b) ensamblar las superficies que definen la abertura; y
(c) curar el sellador para proporcionar una abertura sellada.

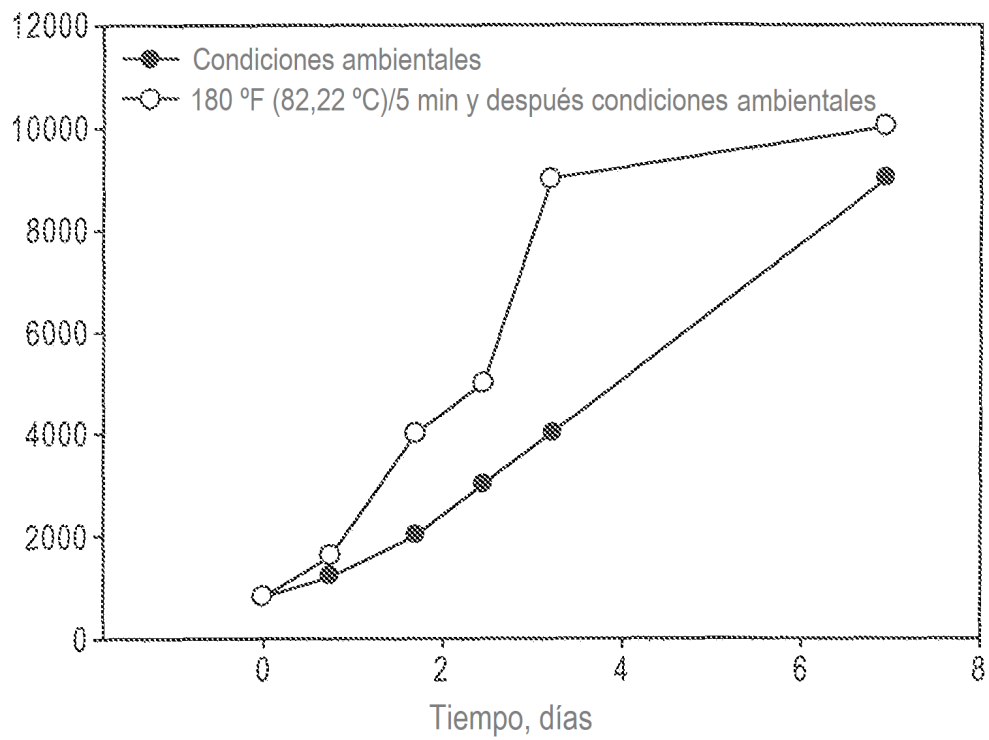


FIG. 1

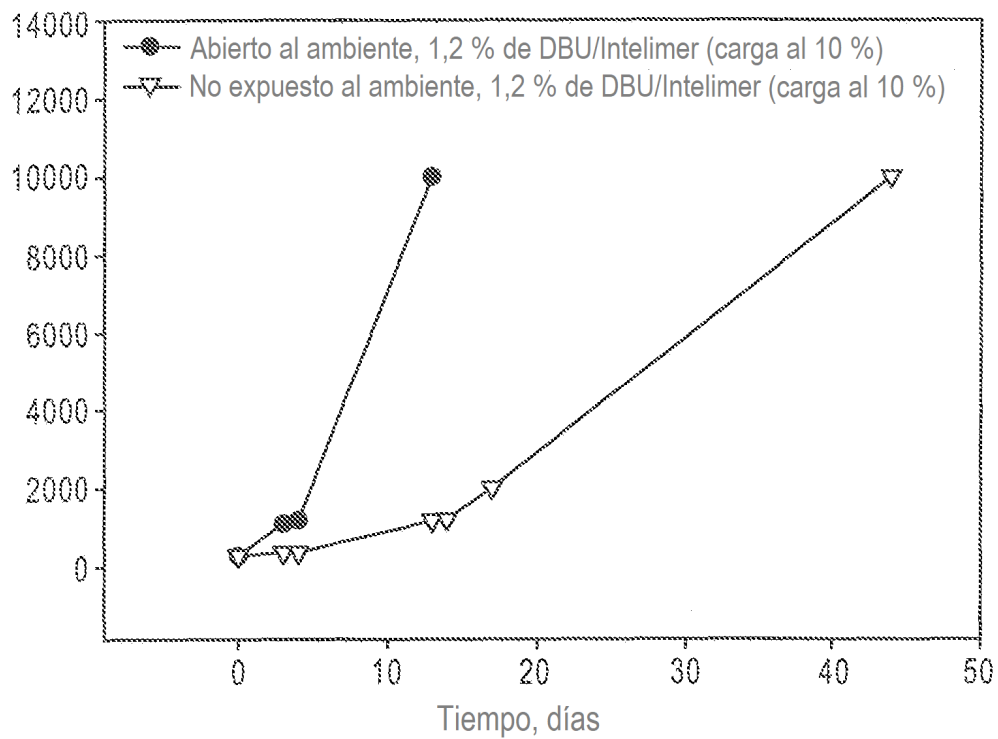


FIG. 2