

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 550**

51 Int. Cl.:

C08G 75/02 (2006.01)
C08G 75/12 (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)
C09J 181/02 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)
C08L 81/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2013 PCT/US2013/063982**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14066039**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013 E 13780273 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2912098**

54 Título: **Usos de sellantes de politioéter curables por UV para sellar elementos de fijación y para alisar superficies**

30 Prioridad:
24.10.2012 US 201213659074

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2018

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

72 Inventor/es:
VIRNELSON, BRUCE

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 688 550 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

Usos de sellantes de polioéter curables por UV para sellar elementos de fijación y para alisar superficies

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere a composiciones de sellante curables por UV adecuadas para su uso en aplicaciones de sellantes aeroespaciales. Más particularmente, la divulgación se refiere a carcasas de sellante curables por UV preformadas que tienen una cavidad rellena con un agente curable por UV, a métodos de fabricación de las carcasas y a métodos de aplicación de dichas carcasas a un sustrato. La divulgación también se refiere a métodos de uso de las composiciones de sellante curables por UV para rellenar y alisar depresiones y huecos en un sustrato.

15 **Antecedentes**

Los aviones consisten en muchas piezas que se ensamblan usando elementos de fijación. Ciertos elementos de fijación, tales como aquellos dentro de los tanques de combustible, se deben proteger de la fuga de combustible. Para otros elementos de fijación, tales como aquellos sobre la superficie exterior de un avión, se desea alisar las depresiones tales como las resultantes de avellanados y huecos de paneles para mejorar el rendimiento aerodinámico y para proporcionar aislamiento eléctrico. Las composiciones usadas para sellar estos y otros elementos de fijación deben cumplir los exigentes requisitos aeroespaciales. Además, debido al gran número de elementos de fijación y huecos de paneles en un avión, que pueden ser varios cientos, se desea que las composiciones de sellante usadas y los métodos de aplicación de la composición de sellante sean susceptibles al eficiente procesamiento de alto volumen.

Se han usado tapones de sellado preformados que tienen una carcasa parcialmente endurecida que comprenden un primer sellante relleno con un segundo sellante parcialmente no endurecido para sellar elementos de fijación. Estos tapones de sellado se mantienen a una temperatura por debajo de la temperatura de endurecimiento del segundo sellante hasta inmediatamente antes de uso, momento en el que los tapones de sellado se pueden poner sobre un elemento de fijación y curar a temperatura ambiente. Los tapones de sellado y los métodos de formación de dichos tapones de sellado se desvelan en la patente de EE.UU. N° 7.438.974 (documento WO 2003/029665 A1). Los tapones de sellado premezclados y congelados descritos en la patente de EE.UU. N° 7.438.974 se curan en el plazo de aproximadamente dos días y son opacos debido a la naturaleza de los polímeros térmicamente curables empleados. Sin embargo, se desea proporcionar un tapón de sellado preformado que tenga un tiempo de curado más rápido y que sea visualmente transparente. Se desea un material de sellante visualmente transparente, tanto antes como después del curado, con el fin de facilitar la evaluación visual de la calidad del sellado entre el sellante y el componente, tal como un elemento de fijación. Por ejemplo, vacíos o burbujas observadas en la interfase entre el sellante y la pieza que llegan a ser evidentes después del sellado o durante el uso pueden indicar una necesidad de reparación o sustitución.

Los documentos WO 2012/021781 A1 y WO 2012/021793 A1 describen composiciones curables por UV que contienen un polioéter terminado en tiol y un polieno, y películas de polímero preparadas a partir de estas composiciones.

Existe una necesidad, por tanto, de sellantes aeroespaciales para su uso con elementos de fijación y huecos de panel que curen rápidamente, que sean susceptibles a la inspección visual, y que cumplan los requisitos de rendimiento de los sellantes aeroespaciales. También existe la necesidad de alisar y aislar eléctricamente los defectos en las superficies aeroespaciales que son susceptibles a producción de alto volumen.

50 **Sumario**

Se desvelan sellantes curables por UV que se pueden usar para fabricar tapones de sellado y que se pueden usar para alisar defectos superficiales y que tratan las deficiencias de los sellantes y métodos previos.

En un primer aspecto, se desvelan tapones de sellado que comprenden una primera composición de sellante preformada, al menos parcialmente curada, que forma una carcasa que tiene un espesor de aproximadamente 0,32 cm (1/8 pulgada) o aproximadamente 0,64 cm (¼ pulgada); y una segunda composición de sellante al menos parcialmente no curada que rellena la carcasa, en el que la primera composición de sellante es al menos parcialmente transmisora de la radiación ultravioleta y la segunda composición de sellante es curable por radiación UV; y la primera composición de sellante y la segunda composición de sellante comprenden (i) un polioéter terminado en tiol; y (ii) un compuesto terminado en alqueno, tal como un compuesto terminado en alqueno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo.

En un segundo aspecto, se proporcionan los métodos de alisado de los defectos superficiales que comprenden aplicar una composición de sellante al defecto superficial; alisar la composición de sellante rellenando el defecto superficial; exponer la composición de sellante alisada a radiación ultravioleta para curar la composición de sellante

alisada, en el que la composición de sellante es curable por UV y comprende (i) un polioéter terminado en tiol; y (ii) un compuesto terminado en alqueno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo.

5 A continuación se hace referencia a ciertas realizaciones de composiciones curables por UV y usos de composiciones curables por UV. Las realizaciones desveladas no pretenden ser limitantes de las reivindicaciones. Al contrario, las reivindicaciones pretenden cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

Breve descripción de los dibujos

10 La **FIG. 1** es una fotografía que muestra un elemento de fijación y un tapón de sellado claro curable por UV antes del ensamblaje (izquierda) y un tapón de sellado curable por UV y elemento de fijación después del ensamblaje y curado (derecha).

La **FIG. 2** es un gráfico que muestra la resistencia a la tracción y el alargamiento de un sellante curado proporcionado por la presente divulgación ya sea en seco o tras la inmersión en JRF-I.

15 La **FIG. 3** es un gráfico que muestra la resistencia a la tracción y el alargamiento de un sellante curado proporcionado por la presente divulgación antes y después de la inmersión en una solución acuosa al 3 % de NaCl.

La **FIG. 4** es un gráfico que muestra la resistencia al desgarro, dureza y porcentaje de hinchamiento en peso de un sellante curado proporcionado por la presente divulgación ya sea en seco o tras la inmersión en JRF-I.

20 La **FIG. 5** es un gráfico que muestra la resistencia a la tracción, dureza y porcentaje de hinchamiento en peso de un sellante curado proporcionado por la presente divulgación ya sea en seco o tras la inmersión en una solución acuosa al 3 % de NaCl.

La **FIG. 6** es un gráfico que muestra la dureza (Shore A) de un sellante curado proporcionado por la presente divulgación en función del tiempo y la distancia de la fuente de UV desde el sellante, y sin una hoja de sellante curado superpuesta.

25 La **FIG. 7** es un gráfico que muestran la dureza (Shore A) de un sellante curado proporcionado por la presente divulgación en función del tiempo y la distancia de la fuente de UV desde el sellante, y con una hoja de sellante curado de 0,64 cm (1/4 pulgada) de espesor sobre la muestra.

La **FIG. 8** es un gráfico que muestra la dureza (Shore A) de un sellante curado proporcionado por la presente divulgación en función del tiempo y la distancia de la fuente de UV desde el sellante, y con una hoja de sellante curado de 1,27 cm (1/2 pulgada) de espesor sobre la muestra.

30

Descripción detallada

35 Los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se informan con tanta precisión como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores necesariamente resultantes de la variación estándar encontrada en sus mediciones de ensayo respectivas.

40 Por tanto, se debe entender que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos englobados en su interior. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de aproximadamente 1 y el valor máximo citado de aproximadamente 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o superior a aproximadamente 1 y un valor máximo igual o inferior a aproximadamente 10. Por tanto, en la presente solicitud, el uso de "o" significa "y/o", a menos que se establezca específicamente de otro modo, aún cuando "y/o" se pueda usar explícitamente en ciertos casos.

45 Un guión ("-") 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 mediante el átomo de carbono.

50 "Alcanodiílo" se refiere a un dirradical de un grupo de hidrocarburo saturado, ramificado o de cadena lineal, acíclico, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C_{1-18}), de 1-14 átomos de carbono (C_{1-14}), de 1-6 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 alcano C_{2-14} -diílo, alcano C_{2-10} -diílo, alcano C_{2-8} -diílo, alcano C_{2-6} -diílo, alcano C_{2-4} -diílo, y en ciertas realizaciones, alcano C_{2-3} -diílo. 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, dodecano-1,12-diílo, y similares.

60 "Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo de hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcano diílo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiílo, donde cicloalquilo, cicloalcanodiílo, alquilo y alcanodiílo se definen en el presente documento. En ciertas realizaciones, cada grupo cicloalquilo y/o cicloalcanodiílo es C_{3-6} , C_{5-6} , y en ciertas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiílo. En ciertas realizaciones, cada grupo 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 alcano C_{4-18} -cicloalcano, alcano C_{4-16} -cicloalcano, alcano C_{4-12} -cicloalcano, alcano C_{4-8} -cicloalcano, alcano C_{6-12} -cicloalcano, alcano C_{6-10} -cicloalcano, y en ciertas realizaciones, alcano C_{6-9} -cicloalcano. Ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y

65

ciclohexilmetano.

"Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiilo es alcano C₄₋₁₈-cicloalcanodiilo, alcano C₄₋₁₆-cicloalcanodiilo, alcano C₄₋₁₂-cicloalcanodiilo, alcano C₄₋₈-cicloalcanodiilo, alcano C₆₋₁₂-cicloalcanodiilo, alcano C₆₋₁₀-cicloalcanodiilo, y en ciertas realizaciones, alcano C₆₋₉-cicloalcanodiilo. Ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.

"Al menos parcialmente transmisor de la radiación ultravioleta" significa que un material permite la transmisión de al menos parte del espectro ultravioleta. En ciertas realizaciones, un material que es al menos parcialmente transmisor de la radiación ultravioleta transmite suficiente radiación UV para iniciar el curado de la reacción de tiol-eno por medio de un fotoiniciador. En ciertas realizaciones, un material que es al menos parcialmente UV transmisor permite parcialmente la transmisión de UV a longitudes de onda desde aproximadamente 180 nanómetros hasta aproximadamente 400 nanómetros. Un material que es al menos parcialmente transmisor de la radiación UV puede atenuar la transmisión a ciertas UV longitudes de onda y no a otras.

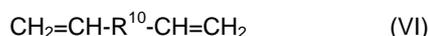
"Alcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo de hidrocarburo saturado, ramificado o de cadena lineal, acíclico, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C₁₋₁₈), de 1-14 átomos de carbono (C₁₋₁₄), de 1-6 átomos de carbono (C₁₋₆), de 1 a 4 átomos de carbono (C₁₋₄), o de 1 a 3 átomos de hidrocarburo (C₁₋₃). Se apreciará que un alcanodiilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En ciertas realizaciones, el alcanodiilo es alcano C₂₋₁₄-diilo, alcano C₂₋₁₀-diilo, alcano C₂₋₈-diilo, alcano C₂₋₆-diilo, alcano C₂₋₄-diilo, y en ciertas realizaciones, alcano C₂₋₃-diilo. Ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metano-diilo (-CH₂-), etano-1,2-diilo (-CH₂CH₂-), propano-1,3-diilo e iso-propano-1,2-diilo (por ejemplo, -CH₂CH₂CH₂- y -CH(CH₃)CH₂-), butano-1,4-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), pentano-1,5-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), hexano-1,6-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), heptano-1,7-diilo, octano-1,8-diilo, nonano-1,9-diilo, decano-1,10-diilo, dodecano-1,12-diilo, y similares.

"Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo de hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcano diilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en el presente documento. En ciertas realizaciones, cada grupo cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo es C₃₋₆, C₅₋₆, y en ciertas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En ciertas realizaciones, cada grupo alquilo y/o alcanodiilo es C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃, y en ciertas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo, o etano-1,2-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcano C₄₋₁₈-cicloalcano, alcano C₄₋₁₆-cicloalcano, alcano C₄₋₁₂-cicloalcano, alcano C₄₋₈-cicloalcano, alcano C₆₋₁₂-cicloalcano, alcano C₆₋₁₀-cicloalcano, y en ciertas realizaciones, alcano C₆₋₉-cicloalcano. Ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

"Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiilo es alcano C₄₋₁₈-cicloalcanodiilo, alcano C₄₋₁₆-cicloalcanodiilo, alcano C₄₋₁₂-cicloalcanodiilo, alcano C₄₋₈-cicloalcanodiilo, alcano C₆₋₁₂-cicloalcanodiilo, alcano C₆₋₁₀-cicloalcanodiilo, y en ciertas realizaciones, alcano C₆₋₉-cicloalcanodiilo. Ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.

"Alquenilo" se refiere a un grupo -CH=CH₂.

"Compuesto terminado en alquenilo" se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos alquenilo terminales. En ciertas realizaciones, un compuesto terminado en alquenilo comprende un compuesto de fórmula (VI):



en la que:

R¹⁰ está seleccionado de alcano C₂₋₆-diilo, cicloalcano C₆₋₈-diilo, alcano C₆₋₁₀-cicloalcanodiilo, heterocicloalcano C₅₋₈-diilo y $[-(\text{CHR}^4)_s-\text{X}]_q-(\text{CHR}^4)_r$;

en la que:

- cada R⁴ se selecciona independientemente de hidrógeno y metilo;
- cada X se selecciona independientemente de -O-, -S- y -NR- en el que R se selecciona de hidrógeno y metilo;
- s es un número entero desde 2 hasta 6;
- q es un número entero desde 1 hasta 5; y
- r es un número entero desde 2 hasta 10.

Un compuesto terminado en alquenilo puede tener dos, tres o cuatro grupos alquenilo terminales. En ciertas realizaciones, un compuesto terminado en alquenilo puede comprender una mezcla de compuestos terminados en alquenilo. En ciertas realizaciones, un compuesto terminado en alquenilo comprende polivinil éter, un compuesto de polialilo, o una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, un compuesto terminado en alquenilo comprende polivinil éter, en ciertas realizaciones, un divinil éter, y en ciertas realizaciones, un divinil éter de la fórmula (IV). En ciertas realizaciones, un compuesto terminado en alquenilo comprende un compuesto de polialilo,

en ciertas realizaciones, un compuesto de trialilo, y en ciertas realizaciones, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, o una combinación de los mismos.

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

10 "Completamente transmisor de la radiación ultravioleta" significa que el material no atenúa la transmisión de al menos parte del espectro ultravioleta. En ciertas realizaciones, el material que es completamente transmisor de la radiación UV no atenúa apreciablemente la radiación UV al menos a algunas longitudes de onda desde aproximadamente 180 nanómetros hasta aproximadamente 400 nanómetros.

15 "Completamente curado" significa que los reactantes en una composición han reaccionado completamente. En general, una composición completamente curada logra las propiedades de material que no cambian apreciablemente durante la vida útil del producto.

20 "Completamente no curado" significa que los reactantes en una composición no reaccionan esencialmente o reaccionan mínimamente.

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

25 "Preformado" se refiere a un material se ha curado parcial o completamente en una forma particular.

"Visualmente claro" se refiere a la capacidad de mirar a través de un material con claridad suficiente para observar partes debajo del material.

30 A continuación se hace referencia a ciertas realizaciones de epoxi polifuncionales, polímeros, composiciones y métodos. Las realizaciones desveladas no pretenden ser limitantes de las reivindicaciones. Al contrario, las reivindicaciones pretenden cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

35 Sellantes curables por UV

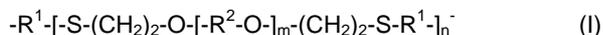
Se requiere que los sellantes usados en la aplicación aeroespacial presenten varios requisitos de rendimiento exigentes que incluyen flexibilidad, resistencia al combustible, adherencia y resistencia a altas temperaturas.

40 Las composiciones que comprenden polímeros de polioéter pueden cumplir, en general, estos requisitos. Ciertos polioéteres son visualmente transparentes y los polioéteres se pueden adaptar para su uso con varias químicas de curado, que incluyen por radiación ultravioleta (UV). Por ejemplo, los polioéteres terminados en tiol o combinaciones de polioéteres terminados en tiol se pueden hacer reaccionar con un compuesto terminado en alqueno o mezcla de compuestos terminados en alqueno en presencia de un catalizador de radicales libres iniciados por UV para proporcionar un polímero reticulado curado. Las composiciones de sellante de polioéter curables por radiación actínica tales como radiación UV se describen en la publicación de EE.UU. N° 2012/0040104.

50 Usando UV de bombilla H o fuentes de luz UV de LED a una dosis, por ejemplo, desde 500 mJ hasta aproximadamente 1.500 mJ, se pueden curar dichas composiciones que tienen un espesor hasta de varias pulgadas en menos de aproximadamente 2 minutos. En ciertas realizaciones, un sellante puede incluir cargas y/o pigmentos que mantienen un aspecto visualmente transparente o translúcido.

55 Las composiciones de sellante no curadas usadas en los métodos de la presente divulgación comprenden un polioéter terminado en tiol. Como se usa en el presente documento, el término "polioéter" se refiere a compuestos que comprenden al menos dos enlaces tioéter, es decir, enlaces "-C-S-C-". Los polioéteres terminados en tiol y los métodos para su producción, que son adecuados para su uso en la presente divulgación, incluyen, por ejemplo, los desvelados en la patente de EE.UU. N° 4.366.307 en la col. 3, línea 7 a la col. 9, línea 51 y la patente de EE.UU. N° 6.172.179 en la col. 5, línea 42 a la col. 12, línea 7.

60 En ciertas realizaciones, un polioéter terminado en tiol comprende un polioéter que incluye una estructura que tiene la fórmula (I):

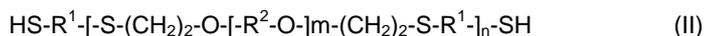


65 en la que: (1) cada R¹ indica independientemente un grupo n-alcano C₂₋₆-diílo, alcano C₂₋₆-diílo ramificado, cicloalcano C₆₋₈-diílo o alcano C₆₋₁₀-cicloalcanodiílo, -[-(CH₂)_p-X-]_q-(CH₂)_r- o -[-(CH₂)_p-X-]_q-(CH₂)_r- en las que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, en la que (i) cada X se selecciona independientemente

de O, S y -NR⁶-, en la que R⁶ indica hidrógeno o metilo; (ii) p es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 6; (iii) q es un número entero que tiene un valor que varía desde 0 hasta 5; y (iv) r es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 10; (2) cada R² indica independientemente un grupo n-alcano C₂₋₆-diilo, alcano C₂₋₆-diilo ramificado, cicloalcano C₆₋₈-diilo o alcano C₆₋₁₀-cicloalcanodiilo, o

5 -[(-CH₂)_p-X-]_q-(-CH₂)_r-, en la que (i) cada X se selecciona independientemente de O, S y -NR⁶-, en la que R⁶ indica hidrógeno o metilo; (ii) p es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 6; (iii) q es un número entero que tiene un valor que varía desde 0 hasta 5; y (iv) r es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 10; (3) m es un número racional desde 0 hasta 10; y (4) n es un número entero que tiene un valor que varía desde 1 hasta 60. Dichos politioéteres y métodos para su producción se describen adicionalmente en la patente de EE.UU. N° 6.172.179.

Más particularmente, en ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol tiene una estructura según la fórmula (II):



en la que R¹, R², m y n son como se ha descrito anteriormente con respecto a la fórmula (I).

En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol está polifuncionalizado. Como resultado, en ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol tiene una estructura según la fórmula (III):

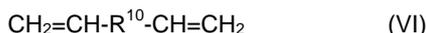


en la que: (1) A indica una estructura según la fórmula (I); (2) y es 0 o 1; (3) R³ indica un enlace sencillo cuando y=0 y -S-(CH₂)₂-[O-R²-]_m-O- cuando y=1; (4) z es un número entero desde 3 hasta 6; y (5) B indica un residuo z-valente de un agente de polifuncionalización.

Los métodos adecuados de preparación de dichos polímeros de politioéter polifuncionalizados se desvelan, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 6.172.179 en la col. 7, línea 48 a la col. 12, línea 7.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir una combinación de politioéteres terminados en tiol polifuncionales, tales como una combinación de politioéteres terminados en tiol de la fórmula (II) y la fórmula (III).

Una composición de sellante no curada usada en los métodos de la presente divulgación también comprende un compuesto terminado en alqueno, tal como un compuesto terminado en alqueno tal como un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo. En ciertas realizaciones, un compuesto terminado en alqueno comprende un compuesto de fórmula (VI):



en la que:

R¹⁰ se selecciona de alcano C₂₋₆-diilo, cicloalcano C₆₋₈-diilo, alcano C₆₋₁₀-cicloalcanodiilo, heterocicloalcano C₅₋₈-diilo, y -[(CHR⁴)_s-X-]_q-(CHR⁴)_r-;

en la que:

cada R⁴ se selecciona independientemente de hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente de -O-, -S- y -NR- en la que R se selecciona de 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 compuesto terminado en alqueno de fórmula (VI), R¹⁰ es alcano C₂₋₆-diilo, cicloalcano C₆₋₈-diilo, alcano C₆₋₁₀-cicloalcanodiilo, y en ciertas realizaciones, heterocicloalcano C₅₋₈-diilo.

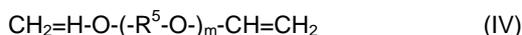
En ciertas realizaciones de un compuesto terminado en alqueno de fórmula (VI), R¹⁰ es -[(CHR⁴)_s-X-]_q-(CHR⁴)_r-.

En ciertas realizaciones de un compuesto terminado en alqueno de fórmula (VI), cada R⁴ es hidrógeno.

En ciertas realizaciones de un compuesto terminado en alqueno de fórmula (VI), cada X se selecciona de -O- y -S-. En ciertas realizaciones, de un compuesto terminado en alqueno de fórmula (VI), cada X es -O- y en ciertas realizaciones cada X es -S-.

En ciertas realizaciones, un compuesto de polialilo presente en la composición de sellante no curada comprende un compuesto de trialilo, que se refiere a compuestos que comprenden tres grupos alilo (C=C-C) y que incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC) y isocianurato de trialilo (TAIC).

En ciertas realizaciones, un compuesto terminado en alqueno comprende un polivinil éter. Polivinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, los representados por la fórmula (IV):



donde R^5 en la fórmula (IV) es un grupo n-alcano C_{2-6} -diilo, un grupo alcano C_{2-6} -diilo ramificado, un grupo cicloalcano C_{6-8} -diilo, un grupo alcanocicloalcano C_{6-10} -diilo, o $-\text{[(CH}_2\text{)}_p\text{-O]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, donde p es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 6, q es un número entero que tiene un valor que varía desde 1 hasta 5, y r es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 10.

Los materiales de fórmula (IV) son divinil éteres. Los divinil éteres adecuados incluyen aquellos compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, tal como de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, es decir, aquellos compuestos en los que m en la fórmula (IV) es un número entero de 1 a 4. En algunos casos, m en la fórmula (IV) es un número entero de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de divinil éter comercialmente disponibles para producir los polímeros de la presente divulgación. Dichas mezclas se caracterizan por un valor promedio no integral para el número de unidades de oxialcanodiilo por molécula. Así, m en la fórmula (IV) también pueden adoptar valores de números racionales entre 0 y 10,0, tales como entre 1,0 y 10,0, entre 1,0 y 4,0, o entre 2,0 y 4,0.

Monómeros de divinil éter adecuados para su uso en la presente divulgación incluyen, por ejemplo, divinil éter, divinil éter de etilenglicol (EG-DVE) (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 1), divinil éter de butanodiol (BD-DVE) (R en la fórmula (IV) es butileno y m es 1), divinil éter de hexanodiol (HD-DVE) (R en la fórmula (IV) es hexileno y m es 1), divinil éter de dietilenglicol (DEG-DVE) (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 2), divinil éter de trietilenglicol (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 3), divinil éter de tetraetilenglicol (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 4), divinil éter de ciclohexanodimetanol, divinil éter de politetrahidrofurilo y sus mezclas. En algunos casos, se pueden usar monómeros de trivinil éter, tales como trivinil éter de trimetilpropano; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como tetravinil éter de pentaeritrol; y mezclas de dos o más de dichos monómeros de polivinil éter. El material de polivinil éter puede tener uno o más grupos laterales seleccionados de grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

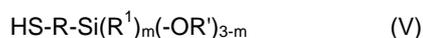
Los divinil éteres útiles en los que R en la fórmula (IV) es alcano C_{2-6} -diilo ramificado se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de polihidroxi con acetileno. Los compuestos a modo de ejemplo de este tipo incluyen compuestos en los que R en la fórmula (IV) es un grupo metileno sustituido con alquilo tal como $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (por ejemplo, mezclas de Pluriol® tales como divinil éter de Pluriol® E-200 (BASF Corp. de Parsippany, NJ), para los que R en la fórmula (IV) es etileno y m es 3,8) o un etileno sustituido con alquilo (por ejemplo, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ tal como mezclas poliméricas de DPE que incluyen DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products, Wayne, NJ)).

Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en los que R en la fórmula (IV) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, tales como los que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades de monómero.

Se puede usar si se desea dos o más monómeros de divinil éter de fórmula (IV).

En ciertas realizaciones, la composición de sellante no curada usada en los métodos de la presente divulgación también comprende un silano etilénicamente insaturado, tal como, por ejemplo, un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que se ha mostrado que, en al menos algunos casos, mejora la adherencia de un sellante curado formado por los métodos de la presente divulgación a un sustrato metálico (a un grado superior al logrado cuando se usa un promotor de la adherencia convencional, tal como los descritos más adelante). Como se usa en el presente documento, el término "silano etilénicamente insaturado que contiene azufre" se refiere a un compuesto molecular que comprende, dentro de la molécula, (i) al menos un átomo de azufre (S), (ii) al menos uno, en algunos casos al menos dos, enlaces carbono-carbono etilénicamente insaturados, tal como un doble enlace carbono-carbono ($\text{C}=\text{C}$); y (iii) al menos un grupo silano $-\text{Si}(\text{R}^1)_{3-x}(\text{-OR})_x\text{-}$, en el que R y R^1 representan cada uno independientemente un grupo orgánico y x es 1, 2 o 3).

En ciertas realizaciones, un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que es adecuado para su uso en las composiciones de sellante no curadas usadas en los métodos de la presente divulgación, él mismo comprende el producto de reacción de reactantes que comprenden: (i) un mercaptosilano, y (ii) un compuesto terminado en alqueno. Como se usa en el presente documento, el término "mercaptosilano" se refiere a un compuesto molecular que comprende, dentro de la molécula, (i) al menos un grupo mercapto ($-\text{SH}$), y (ii) al menos un grupo silano (definido anteriormente). Los mercaptosilanos adecuados incluyen, por ejemplo, los que tiene una estructura según la fórmula (V):



en la que (i) R es un grupo orgánico divalente; (ii) R^1 es hidrógeno o un grupo alquilo; (iii) R^1 es hidrógeno o un grupo alquilo; y (iv) m es un número entero desde 0 hasta 2.

Ejemplos de mercaptosilanos adecuados para su uso en la preparación de los silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre adecuados para su uso en la presente divulgación incluyen γ -mercaptopropiltrimetoxisilano, γ -mercaptopropiltriethoxisilano, γ -mercaptopropilmetildimetoxisilano, γ -mercaptopropilmetildietoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptometiltriethoxisilano, y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

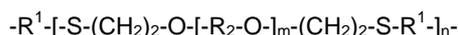
En ciertas realizaciones, un compuesto terminado en alqueno usado para preparar silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre adecuados para su uso en la presente divulgación comprende un compuesto que tiene tres grupos alqueno terminales, tal como es el caso con los compuestos de trialilo mencionados anteriormente.

Los ejemplos ilustran métodos adecuados para producir los silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre adecuados para su uso en la presente divulgación. En ciertas realizaciones, un compuesto terminado en alqueno comprende un compuesto que tiene tres grupos alqueno terminales, tales como uno o más de los compuestos de trialilo anteriores, y el mercaptosilano y el compuesto que tienen tres grupos alqueno terminales se hacen reaccionar juntos en cantidades relativas de forma que el producto de reacción resultante comprenda teóricamente un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados por molécula.

Las composiciones de la presente divulgación pueden contener una cantidad equivalente esencialmente estequiométrica de grupos tiol con respecto a grupos alqueno con el fin de obtener un sellante curado que tenga propiedades sellantes aceptables como se describe en el presente documento tras la exposición de la composición a radiación actínica. Como se usa en el presente documento, "equivalente esencialmente estequiométrico" significa que el número de grupos tiol y grupos alqueno presentes en las composiciones se diferencian no más de 10 % entre sí, en algunos casos, no más de 5 % o, en algunos casos, no más de 1 % o no más de 0,1 %. En algunos casos, el número de grupos tiol y grupos alqueno presentes en la composición es igual. Además, como se apreciará, la fuente de grupos alqueno en las composiciones de la presente divulgación puede incluir el propio silano etilénicamente insaturado (si se usa), así como los otros compuestos terminados en alqueno incluidos en la composición. En ciertas realizaciones, un silano etilénicamente insaturado descrito en el presente documento está presente en una cantidad tal que 0,1 a 30, tal como 1 a 30, o, en algunos casos, 10 a 25 por ciento del número total de grupos etilénicamente insaturados presentes en la composición sean parte de una molécula de silano etilénicamente insaturada, basada en el número de grupos etilénicamente insaturados en la composición.

En ciertas realizaciones, una composición de sellante comprende (a) un polioéter terminado en tiol; (b) un compuesto terminado en alqueno, tal como un compuesto terminado en alqueno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo, y en el que la composición comprende una cantidad esencialmente estequiométrica equivalente de grupos tiol con respecto a grupos alqueno.

En ciertas realizaciones de una composición de sellante, un polioéter terminado en tiol comprende una estructura que tiene la fórmula:



en la que

(1) cada R^1 indica independientemente un grupo n-alcano C_{2-10} -diilo, un grupo alcano C_{2-6} -diilo ramificado, un grupo cicloalcano C_{6-8} -diilo, un grupo alcano C_{6-10} -cicloalcanodiilo, $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ o $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ en la que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo, en la que

- (i) cada X se selecciona independientemente de O, S y $-NR^6$, en la que R^6 es hidrógeno o metilo,
- (ii) p es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 6;
- (iii) q es un número entero que tiene un valor que varía desde 0 hasta 5; y
- (iv) r es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 10;

(2) cada R^2 indica independientemente un grupo n-alcano C_{2-10} -diilo, un grupo alcano C_{2-6} -diilo ramificado, un grupo cicloalcano C_{6-8} -diilo, un grupo alcano C_{6-10} -cicloalcanodiilo, o $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en la que

- (i) cada X se selecciona independientemente de O, S y $-NR^6$, en la que R^6 es hidrógeno o metilo,
- (ii) p es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 6;
- (iii) q es un número entero que tiene un valor que varía desde 0 hasta 5; y
- (iv) r es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 10;

(3) m es un número racional desde 0 hasta 10; y

(4) n es un número entero que tiene un valor que varía desde 1 hasta 60.

En ciertas realizaciones de una composición de sellante, un compuesto terminado en alqueno comprende un polivinil éter.

En ciertas realizaciones de una composición de sellante, un polivinil éter comprende un divinil éter.

En ciertas realizaciones de una composición de sellante, una composición de sellante comprende además un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre.

- 5 En ciertas realizaciones, una composición de sellante comprende (a) un politioéter terminado en tiol; (b) un compuesto terminado en alqueno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo; y (c) un fotoiniciador.

10 En ciertas realizaciones de una composición de sellante, una composición comprende una cantidad equivalente esencialmente estequiométrica de grupos tiol con respecto a grupos eno.

En ciertas realizaciones de una composición de sellante, un politioéter terminado en tiol comprende una estructura que tiene la fórmula:



en la que

20 (1) cada R^1 indica independientemente un grupo n-alcano C_{2-10} -diílo, un grupo alcano C_{2-6} -diílo ramificado, un grupo cicloalcano C_{6-8} -diílo, un grupo alcano C_{6-10} -cicloalcanodiílo, $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ o $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ en la que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo, en la que

- 25 (i) cada X se selecciona independientemente de O, S y $-NR^6-$, en la que R^6 es hidrógeno o metilo,
 (ii) p es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 6;
 (iii) q es un número entero que tiene un valor que varía desde 0 hasta 5; y
 (iv) r es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 10;

30 (2) cada R^2 indica independientemente un grupo n-alcano C_{2-10} -diílo, un grupo alcano C_{2-6} -diílo ramificado, un grupo cicloalcano C_{6-8} -diílo, un grupo alcano C_{6-10} -cicloalcanodiílo, o $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en la que

- 35 (i) cada X se selecciona independientemente de O, S y $-NR^6-$, en la que R^6 es hidrógeno o metilo,
 (ii) p es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 6;
 (iii) q es un número entero que tiene un valor que varía desde 0 hasta 5; y
 (iv) r es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 10;

(3) m es un número racional desde 0 hasta 10; y

(4) n es un número entero que tiene un valor que varía desde 1 hasta 60.

40 En ciertas realizaciones de una composición de sellante, un compuesto terminado en alqueno comprende un polivinil éter.

En ciertas realizaciones de una composición de sellante, una composición de sellante comprende además un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre.

45 En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre está terminado en tiol. Los ejemplos de politioéteres con funcionalidad tiol se desvelan, por ejemplo en la patente de EE.UU. N° 6.172.179. En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende Permapol® P3.1E, disponible de PRC-DeSoto International Inc., Silmar, CA. En ciertas realizaciones, un polímero terminado en tiol comprende una mezcla de politioéteres terminados en tiol que tienen una funcionalidad promedio desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 3, y en ciertas realizaciones,
 50 desde aproximadamente 2,2 hasta aproximadamente 2,8. En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende Permapol® 3.1E, disponible de PRC-DeSoto International.

Como se indica, los métodos de la presente divulgación comprenden exponer una composición de sellante no curada a radiación actínica para proporcionar un sellante curado. En ciertas realizaciones, particularmente cuando el
 55 sellante curado se va a formar por exposición de una composición de sellante no curada o parcialmente curada a radiación UV, una composición también comprende un fotoiniciador. Un fotoiniciador absorbe radiación ultravioleta y se transforma en un radical que inicia la polimerización. Los fotoiniciadores se clasifican en dos grupos principales basados en un modo de acción, cualquiera o ambos de los cuales se puede usar en las composiciones descritas en el presente documento. Los fotoiniciadores de tipo escisión incluyen acetofenonas, α -aminoalquilfenonas, éteres de benzoína, benzoiloximas, óxidos de acilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, y combinaciones de cualquiera de los
 60 anteriores. Los fotoiniciadores de tipo escisión incluyen benzofenona, cetona de Michler, tioxantona, antraquinona, alcanforquinona, fluorona, cetocumarina, y combinaciones de cualquiera de las anteriores.

Ejemplos de fotoiniciadores que se pueden usar en la presente divulgación incluyen, por ejemplo, bencilo, benzoína, metil éter de benzoína, isobutil éter de benzoína, benzofenol, acetofenona, benzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)benzofenona, dietoxiacetofenona, fluoronas, por ejemplo, las series H-Nu de iniciadores

disponibles de Spectra Group Ltd., 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-isopropiltixantona, α -aminoalquilfenona, por ejemplo, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona, óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de 2,6-diclorobenzoildifenilfosfina y óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, por ejemplo, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y óxido de bis(2,6-diclorobenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, y combinaciones de cualquiera de los anteriores. En ciertas realizaciones, un fotoiniciador comprende Irgacure® 2022, es decir, óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina).

En ciertas realizaciones, las composiciones descritas en el presente documento comprenden 0,01 a 15 por ciento en peso de fotoiniciador o, en algunas realizaciones, 0,01 a 10 por ciento en peso, o, en aún otras realizaciones, 0,01 a 5 por ciento en peso de fotoiniciador basado en el peso total de la composición.

Las cargas útiles en ciertas realizaciones de las composiciones descritas en el presente documento incluyen las comúnmente usadas en la materia, que incluyen cargas inorgánicas convencionales, tales como sílice pirogénica, carbonato cálcico (CaCO_3) y negro de carbón, así como cargas de peso ligero. Las cargas que son sustancialmente transparentes a la radiación ultravioleta, tales como sílice pirogénica, pueden ser particularmente útiles en algunas realizaciones. Las cargas de peso ligero adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la patente de EE.UU. N° 6.525.168 en la col. 4, líneas 23-55 y las descritas en la publicación de solicitud de EE.UU. N° 2010/0041839 A1 en [0016] a [0052].

Otras cargas útiles incluyen gel de sílice micronizada, talco y dióxido de titanio. Para aplicaciones en las que se desea que el sellante curado sea claro para permitir, por ejemplo, la inspección visual tal como un tapón de sellado claro, la cantidad de carga puede ser desde aproximadamente 1 % en peso hasta aproximadamente 30 en peso. En ciertas realizaciones, un tapón de sellado claro comprende aproximadamente 1,5 % en peso de carga. El contenido de carga más alto puede ser útil en aplicaciones tales como el alisado superficial en el que se desea erosionar o arenar el sellante curado. La elección de carga es al menos en parte determinada por el índice de refracción de la carga. Se desea que la carga no bloquee la radiación UV, y que la carga transmita y/o disperse internamente la radiación UV reflejada.

En ciertas realizaciones, un sellante puede incluir una pequeña cantidad de diluyente reactivo tal como hidroxibutil vinil éter u otro compuesto de baja viscosidad que tiene un grupo hidroxilo terminal, tal como un hidrocarburo lineal que tiene un grupo hidroxilo terminal. En ciertas realizaciones, la cantidad de diluyente reactivo en una composición puede ser desde aproximadamente 0 % en peso hasta aproximadamente 3 % en peso, desde aproximadamente 0,25 % en peso hasta aproximadamente 2 % en peso, desde aproximadamente 0,5 % en peso hasta aproximadamente 1 % en peso, y en ciertas realizaciones, aproximadamente 0,5 % en peso.

Las composiciones de sellante curables por UV también pueden incluir reticulantes tales como divinil éteres que incluyen, por ejemplo, divinil éter de trietilenglicol (DVE). En ciertas realizaciones, un reticulante puede comprender un compuesto difuncional, un compuesto trifuncional, o una combinación de los mismos. Se puede preparar un reticulante trifuncional haciendo reaccionar DVE con un agente de trifuncionalización tal como TAC. En ciertas realizaciones, un reticulante comprende una combinación de reticulantes difuncionales y trifuncionales en una relación de 80/20 (% en peso/% en peso) o desde 90/10 (% en peso/% en peso). En ciertas de tales realizaciones, el reticulante difuncional es DVE y el reticulante trifuncional comprende el producto de reacción de DVE y TAC.

Las composiciones de sellante curables por UV proporcionadas por la presente divulgación también pueden contener un promotor de la adherencia tal como el promotor de la adherencia que contiene azufre. Los promotores de la adherencia que contienen azufre útiles se desvelan en la patente de EE.UU. N° 8.513.339. Dichos promotores de la adherencia comprenden el producto de reacción de un compuesto que contiene azufre tal como DMDO y un agente de trifuncionalización tal como TAC y que tiene al menos algunos grupos tiol terminales y algunos grupos mercaptosilano terminales.

Los sellantes curables por UV también incluyen un fotoiniciador que corresponde a la fuente de radiación UV. En general, se desea usar una fuente de radiación que tenga una longitud de onda mayor, tal como, por ejemplo, desde 280 nm hasta 290 nm para dar una mejor profundidad de curado. En general, se desea curar un sellante en menos de aproximadamente 30 segundos.

En algunas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen una carga fotoactiva. Como se usa en el presente documento, el término "carga fotoactiva" se refiere a una carga que comprende un material que es fotoexcitable tras la exposición a, y absorción de, radiación ultravioleta y/o visible. Un material fotoactivo es un material que, cuando se expone a luz que tiene mayor energía que el hueco de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia del cristal, causa la excitación de los electrones en la banda de valencia para producir un electrón de conducción, dejando así un orificio en la banda de valencia particular. Ejemplos de cargas fotoactivas adecuadas para su uso en ciertas composiciones descritas en el presente documento son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, óxido de cinc, óxido de estaño, óxido férrico, trióxido de

dibismuto, trióxido de tungsteno, dióxido de titanio (incluyendo las formas cristalinas de brookita, anatasa y/o rutilo del dióxido de titanio), y sus mezclas.

5 En ciertas realizaciones, las composiciones incluyen 1 por ciento en peso a 60 por ciento en peso de la carga o combinación de cargas, tal como 10 por ciento en peso a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, mientras que la presencia de dichas cargas en tales cantidades no causa un efecto perjudicial significativo sobre el rendimiento de la composición.

10 En ciertas realizaciones, una composición incluye una cantidad de carga suficiente para permitir que el sellante curado sea erosionado tal como por arenado. El arenado del sellante curado puede ser útil en aplicaciones en las que el sellante se use para alisar defectos superficiales tales como depresiones, dientes o huecos. El arenado del sellante curado puede ser útil para alisar el sellante curado para corresponder al contorno de la superficie a la que se aplicó el sellante. Esto puede ser particularmente importante en aplicaciones en las que se desea tener una superficie aerodinámicamente lisa.

15 Además de los constituyentes anteriores, ciertas composiciones de la divulgación pueden incluir opcionalmente uno o más de los siguientes: tixótrópos, promotores de la adherencia convencionales, retardantes, disolventes y agentes enmascaradores, entre otros componentes. Sin embargo, en la selección de los componentes, los componentes en combinación permiten la inspección visual a través del sellante curado y el curado por UV hasta una profundidad apropiada, además de permitir que el sellante curado cumpla los requisitos de sellantes aeroespaciales.

Los tixótrópos, por ejemplo la sílice, se usan frecuentemente en una cantidad desde 0,1 hasta 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

25 Los retardantes, tales como ácido esteárico, se usan asimismo frecuentemente en una cantidad desde 0,1 hasta 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Los promotores de la adherencia convencionales, si se emplean, se presentan frecuentemente en cantidad desde 0,1 hasta 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Dichos promotores de la adherencia adecuados incluyen fenólicos, tales como la resina fenólica Methylon® disponible de Occidental Chemicals, y organosilanos, tales como silanos con funcionalidad epoxi, mercapto o amino, tales como Silquest® A-187 y Silquest® A-1100 disponibles de Momentive Performance Materials. Los enmascaradores, tales como fragancia de pino u otros aromas, que son útiles en cubrir cualquier olor de bajo nivel de la composición, se presentan frecuentemente en una cantidad desde 0,1 hasta 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

35 En ciertas realizaciones, las composiciones comprenden un plastificante tal como un diluyente reactivo que, en al menos algunos casos, puede permitir que la composición incluya polímeros que tiene una T_g mayor de la que generalmente sería útil en un sellante aeroespacial. Es decir, el uso de un plastificante puede reducir eficazmente la T_g de la composición, y así aumentar la flexibilidad a baja temperatura de la composición curada más allá de lo que cabría esperar basándose en la T_g del polímero solo. Los plastificantes que son útiles en ciertas realizaciones de las composiciones de la presente divulgación incluyen, por ejemplo, un hidrocarburo lineal. El plastificante o combinación de plastificantes puede comprender 1 a 40 por ciento en peso, tal como 1 a 10 por ciento en peso de la composición. En ciertas realizaciones, dependiendo de la naturaleza y la cantidad de plastificante(s) usada en la composición, se pueden usar los polímeros de la divulgación que tienen valores de T_g hasta -50 °C, tales como hasta -55 °C.

45 En ciertas realizaciones, una composición puede comprender además uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol isopropílico, en una cantidad que varía desde, por ejemplo, 0 hasta 15 por ciento en peso basado en el peso total de la composición, tal como menos de 15 por ciento en peso y, en algunos casos, menos de 10 por ciento en peso. En ciertas realizaciones, sin embargo, las composiciones de la presente divulgación están sustancialmente libres o, en algunos casos, completamente libres, de cualquier disolvente, tal como un disolvente orgánico o un disolvente acuoso, es decir, agua. Dicho de otro modo, en ciertas realizaciones, las composiciones de la presente divulgación son sustancialmente 100 % sólidas.

55 Como se debe apreciar de la descripción anterior, la presente divulgación también se refiere a composiciones que comprenden: (a) un politioéter terminado en tiol; y (b) un compuesto terminado en alqueno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo. Estas composiciones comprenden una cantidad equivalente esencialmente estequiométrica de grupos tiol y grupos alqueno. Además, estas composiciones pueden comprender uno o más de los componentes opcionales adicionales descritos antes.

60 Como también se debe apreciar a partir de la descripción anterior, la presente divulgación también se refiere a composiciones que comprenden: (a) un politioéter terminado en tiol; (b) un compuesto terminado en alqueno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo; y (c) un fotoiniciador. Además, estas composiciones pueden comprender uno o más de los componentes opcionales adicionales descritos antes.

65 En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente divulgación tienen una T_g cuando se curan a no más de -55 °C, tal como no más de -60 °C, o, en algunos casos, no más de -65 °C.

Como se ha descrito anteriormente, los métodos de la presente divulgación comprenden exponer la composición de sellante no curada descrita anteriormente a radiación actínica para proporcionar un sellante curado. Los ejemplos en el presente documento describen condiciones adecuadas para realizar esta etapa del método. En algunas realizaciones de la presente divulgación, la reacción de tiol-eno, que forma el sellante curado, se efectúa irradiando una composición no curada que comprende: (a) un polioéter terminado en tiol (tal como cualquiera de los descritos anteriormente); y (b) un compuesto terminado en alqueno, con radiación actínica. Como se usa en el presente documento, "radiación actínica" engloba radiación por haces electrónicos (EB), radiación ultravioleta (UV) y luz visible. En muchos casos, la reacción de tiol-eno se efectúa irradiando la composición con luz UV y, en tales casos, como se desvela en el presente documento, la composición comprende frecuentemente además un fotoiniciador, entre otros componentes opcionales. mJ es la dosificación (la intensidad es vatios)

Se puede emplear la radiación ultravioleta de cualquier fuente adecuada que emita luz ultravioleta que tenga una longitud de onda que varía desde, por ejemplo, 180 nanómetros hasta 400 nanómetros, para iniciar la reacción de tiol-eno descrita anteriormente y así formar el sellante curado. Se conocen generalmente las fuentes adecuadas de luz ultravioleta e incluyen, por ejemplo, arcos de mercurio, arcos de carbono, lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de mercurio de media presión, lámparas de mercurio de alta presión, arcos de plasma de flujo en remolino y emisores de luz de diodo ultravioleta. Ciertas realizaciones de las composiciones de la divulgación pueden presentar un excelente grado de curado en aire a exposición de energía relativamente baja en luz ultravioleta.

Se puede lograr en algunos casos el curado por UV de las composiciones de la presente divulgación hasta profundidades de hasta 5 cm (2 pulgada) o más. Esto significa que los sellantes curados que tienen un espesor de 5 cm (2 pulgada) o más, y que tienen propiedades sellantes deseables descritas en el presente documento, se pueden lograr por exposición de las composiciones descritas en el presente documento a radiación actínica, tal como radiación ultravioleta, en aire a exposición de energía relativamente baja.

En ciertas realizaciones, una fuente de luz UV puede tener un pico de emisión en el intervalo de 250 nm a 400 nm y a cualquier longitud de onda o combinación de longitudes de onda entre 250 nm y 400 nm. Por ejemplo, fuentes de UV útiles incluyen vapor de mercurio (250 nm a 400 nm; 600 mW/cm²) y Phoseon Firefly (395 nm; establecimiento >1000 mW/cm²).

Como se indica, ciertas realizaciones de la presente divulgación se refieren a composiciones, tales como sellante, recubrimiento y/o composiciones de encapsulado eléctrico. Como se usa en el presente documento, el término "composición de sellante" se refiere a una composición que es capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir a las condiciones atmosféricas, tales como humedad y temperatura, y bloquear al menos parcialmente la transmisión de materiales, tales como agua, combustible, y otros líquidos y gases. En ciertas realizaciones, las composiciones de sellante de la presente divulgación son útiles, por ejemplo, como sellantes aeroespaciales y para revestimientos para tanques de combustible.

En ciertas realizaciones, los sellantes producidos según los métodos de la presente divulgación son resistentes al combustible. Como se usa en el presente documento, el término "resistente al combustible" significa que un sellante tiene un hinchamiento en porcentaje en volumen no superior a 40 %, en algunos casos no superior a 25 %, en algunos casos no superior a 20 %, en aún otros casos no superior a 10 %, después de la inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiente en fluido de referencia de aviones (JRF) Tipo I según métodos similares a los descritos en ASTM D792 o AMS 3269. El fluido de referencia de aviones JRF Tipo I, como se emplea en el presente documento para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (véase AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989), Sección 3.1.1 y siguientes, disponible de SAE (Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA).

En ciertas realizaciones, los sellantes producidos según la presente divulgación tienen un alargamiento de al menos 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 1724 kPa (250 psi) cuando se miden según el procedimiento descrito en AMS 3279, Sección 3.3.17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, Sección 7.7.

En ciertas realizaciones, los sellantes producidos según la presente divulgación tienen una resistencia al desgarro de al menos 43,8 N/cm (25 libras por pulgada lineal (ph)) o más cuando se miden según ASTM D624 Die C.

Tapones de sellado curables por UV

Las composiciones curables por UV proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar en tapones de sellado preformados, que se usan para sellar elementos de fijación tales como los usados en los tanques de combustible de los aviones. Cuando se colocan sobre un elemento de fijación y se curan, los tapones de sellado preformados permiten la inspección visual del sellado entre el elemento de fijación y la composición curada. Los métodos de fabricación de tapones de sellado premezclados y congelados usando las composiciones de polímero de polioéter se desvelan en la patente de EE.UU. N° 7.438.974. Métodos similares a los desvelados en la patente de EE.UU. N° 7.438.974 se pueden usar para preparar y usar los tapones de sellado curables por UV proporcionados por la presente divulgación.

Un tapón de sellado preformado comprende una carcasa preformada que comprende una composición de sellante que es al menos parcialmente curada y que define una cavidad. La cavidad se llena con una cantidad al menos parcialmente no curada de una composición de sellante. La composición que forma la carcasa preformada puede ser cualquier composición de sellante adecuada que sea visualmente clara y que sea transmisora de la radiación UV. En ciertas realizaciones, la composición que forma la carcasa preformada comprende una composición curable por UV proporcionada por la presente divulgación. La composición se cura al menos parcialmente lo suficiente para mantener la integridad de la carcasa para facilitar la manipulación. En tales realizaciones, la composición que forma la carcasa preformada se puede curar tras el ensamblaje del tapón de sellado preformado sobre un elemento de fijación ya sea por el mismo mecanismo de curado u otro a medida que la composición rellena la cavidad. En ciertas realizaciones, la composición que forma la carcasa preformada se cura completamente antes de que se llene la cavidad.

La carcasa preformada se puede preparar, por ejemplo, por moldeo por inyección, moldeo por compresión, u otro método apropiado. La carcasa puede tener cualquier espesor adecuado suficiente para retener una composición de sellante dentro de la cavidad y para facilitar la manipulación y el ensamblaje. En ciertas realizaciones, la carcasa tiene un espesor de aproximadamente 0,32 cm (1/8 pulgada), y en ciertas realizaciones, aproximadamente 0,64 cm (¼ pulgada). Las dimensiones de una carcasa preformada dependen al menos en parte de las dimensiones del elemento de fijación que se prevé sellar, de forma que el tapón de sellado preformado cubra completamente el elemento de fijación y proporcione una superficie para la adherencia a un sustrato al que se une el elemento de fijación.

Similarmente, una carcasa preformada puede tener cualquier forma apropiada suficiente para cubrir un elemento de fijación y para proporcionar un sellado a un sustrato al que se une el elemento de fijación. Por ejemplo, una carcasa preformada puede comprender una primera parte que se prevé ajustar sobre un elemento de fijación y que define una cavidad interna en forma de una cúpula o un tubo tapado por una cúpula. Una carcasa preformada puede incluir una segunda parte, opuesta a la cúpula o tapón, con una sección ensanchada que puede disminuir gradualmente hasta una sección configurada para conformarse a un sustrato, y que pretende montarse en un sustrato. Esta sección también define la abertura a la cavidad. El sustrato sobre el que se monta el elemento de fijación puede ser plano o puede tener otras formas tales como curvadas o arqueadas. En tales casos, la sección ensanchada de la carcasa preformada se puede configurar para tener la misma forma o forma similar a la del sustrato sobre el que se va a montar el tapón de sellado preformado.

Una fotografía de un tapón de sellado preformado antes y después del montaje sobre un elemento de fijación se muestra en la FIG. 1. El tapón de sellado preformado mostrado en FIG. 1 incluye un cuerpo tubular que tiene una cúpula en un extremo y una sección ensanchada en el extremo opuesto del extremo con forma de cúpula.

En ciertas realizaciones, un método de fabricación de un sellante comprende (1) formar una primera composición de sellante en una forma preformada que comprende una cavidad; (2) curar al menos parcialmente el primer sellante; (3) rellenar la cavidad con una segunda composición de sellante; y (4) mantener la segunda composición de sellante al menos parcialmente no curada. En ciertas realizaciones, la primera composición de sellante y la segunda composición de sellante son visualmente claras; y la primera composición de sellante y la segunda composición de sellante comprenden: (i) un politioéter terminado en tiol; y (ii) un compuesto terminado en alqueno, tal como un compuesto terminado en alqueno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo. Los métodos comprenden además mantener la segunda composición de sellante al menos parcialmente no curada.

En ciertas realizaciones, el mantener la segunda composición de sellante al menos parcialmente no curada comprende proteger la segunda composición de sellante de la radiación ultravioleta.

En ciertas realizaciones, el formar la primera composición de sellante comprende comprimir la primera composición de sellante hasta un espesor predeterminado.

En ciertas realizaciones, el formar la primera composición de sellante comprende formar la primera composición de sellante en una carcasa cóncava que tiene una cavidad interna; y rellenar la cavidad comprende rellenar la cavidad interna con el segundo sellante.

En ciertas realizaciones, la viscosidad del segundo sellante no curado que rellena la cavidad es tal que no fluirá fácilmente de la cavidad durante su uso, por ejemplo, cuando el tapón de sellado se invierte y se coloque sobre un elemento de fijación. La viscosidad también es tal que el sellante no curado se adapta al elemento de fijación durante el ensamblaje y no atrapa bolsas o burbujas de aire. Cuando se pone sobre un elemento de fijación, un tapón de sellado puede ser lentamente bajado sobre y encima de un elemento de fijación y suavemente girado para distribuir el sellante no curado sobre la superficie del elemento de fijación y gradualmente completamente sobre un tapón de sellado para evitar el atrapamiento de bolsas de aire. En ciertas realizaciones, la viscosidad del segundo sellante no curado es desde aproximadamente 500 Pa·s (5.000 poise) hasta aproximadamente 1.500 Pa·s (15.000 poise), desde aproximadamente 750 Pa·s (7.500 poise) hasta aproximadamente 1.250 Pa·s (12.500 poise), y en ciertas realizaciones, aproximadamente 1.000 Pa·s (10.000 poise).

Después de la fabricación y curado al menos parcial o completo hasta una carcasa preformada, la carcasa preformada se llena con una segunda composición de sellante no curada. La segunda composición de sellante no curada comprende una composición curable por UV proporcionada por la presente divulgación. La composición que forma la carcasa preformada y que rellena la cavidad puede tanto ser una composición curable por UV proporcionada por la presente divulgación, como en ciertas realizaciones, puede ser la misma composición. La composición que rellena la cavidad puede estar parcialmente curada o puede estar no curada.

Antes de uso, tal como durante el almacenamiento y transporte, un tapón de sellado preformado que comprende la carcasa y la cavidad llena con el sellante al menos parcialmente no curado se puede almacenar en condiciones protegidas de la radiación UV para prevenir el curado de al menos la composición que rellena la cavidad. En realizaciones en las que la carcasa preformada se cura completamente o comprende una composición curable por UV, la temperatura en condiciones de humedad del entorno de almacenamiento y transportación no afecta, en general, el curado de las composiciones.

Antes del ensamblaje, los tapones de sellado preformados se pueden retirar de la protección de UV. Para sellar un elemento de fijación, un tapón de sellado preformado se coloca sobre el elemento de fijación, se pone o se comprime sobre la superficie del sustrato, y se expone a radiación UV para curar la composición que rellena la cavidad. Antes del curado, la interfase entre el elemento de fijación y la composición de sellante y entre el sustrato y la composición de sellante pueden ser visualmente inspeccionados para garantizar que la interfase entre el elemento de fijación, el sustrato y la composición de sellante estén libres de huecos, bolsas y/o separaciones. Si se observan dichos huecos, bolsas y/o separaciones, el tapón de sellado preformado puede volver a colocarse de forma que se eliminen los defectos, o se puede quitar, y montar un nuevo tapón de sellado preformado sobre el elemento de fijación.

Planarización del sustrato

En ciertas aplicaciones, los sellantes curables por UV proporcionados por la presente divulgación se pueden usar para rellenar y planarizar defectos superficiales tales como depresiones, abolladuras, uniones y huecos. La superficie del avión puede contener miles de elementos de fijación, y muchas uniones y huecos entre paneles. Por ejemplo, los elementos de fijación que se unen a paneles externos del avión están encastrados frecuentemente y unidos a superficies internas conductoras. Se desea que las depresiones encastradas sean planarizadas para mejorar la aerodinámica de la estructura y que también estén eléctricamente aisladas. Además, puede haber uniones entre ensamblajes y huecos entre paneles adyacentes que se desea rellenar para mejorar la superficie aerodinámica y para el aislamiento eléctrico. Estos y otros objetivos se pueden llevar a cabo usando los agentes curables por UV desvelados en el presente documento.

Las depresiones superficiales en un sustrato aeroespacial, resultante, por ejemplo, de elementos de fijación encastrados o abolladuras, se pueden rellenar aplicando un agente curable por UV proporcionado por la presente divulgación y exponiendo el sellante aplicado a radiación UV para curar el sellante. El sellante se puede aplicar a la depresión con un aplicador tal como una jeringa, cartucho, prensa extrusora o espátula en una cantidad suficiente para rellenar la depresión y alisarla. El sellante aplicado puede ser alisado, por ejemplo, untando o aplicando una placa encima del sellante. En ciertas realizaciones, la placa puede ser transparente a la radiación UV, tal como una placa de vidrio o una hoja de plástico, tal como una hoja de polietileno, que permite así que se aplique presión al sellante durante el curado. El sellante aplicado se puede entonces exponer a radiación UV para curar el sellante. Si se usa, entonces se puede retirar la placa de presión transmisora de UV para proporcionar una superficie aerodinámicamente lisa. En ciertos métodos, puede ser necesario retirar el exceso de sellante o alisar de otro modo la interfase entre el borde del sellante curado y el sustrato del avión. En ciertas realizaciones, esto se puede llevar a cabo por arenado de la superficie usando, por ejemplo, un papel abrasivo, tal como papel de lija en húmedo/seco de 400.

Se pueden usar métodos similares para rellenar huecos entre paneles u otras características superficiales.

Tales métodos se pueden usar durante el ensamblaje de aviones o durante las operaciones de reparación y sustitución. En general, la superficie del avión que incluye el agente curable por UV curado se pinta antes de uso.

Ejemplos

Ejemplo 1

Síntesis de polímero de politioéter

Se preparó una resina del modo descrito en el Ejemplo 1 de la patente de EE.UU. Nº 6.232.401. El polímero (funcionalidad teórica: 2,2) tuvo un peso equivalente de mercaptano de 1640 y una viscosidad de 0,7 Pa·s (70 poise).

Ejemplo 2**Síntesis de polímero de politioéter**

5 Se cargaron triiliclanurato (TAC) (36,67 g, 0,15 moles) y dimercaptodioxaoctano (DMDO) (449,47 g, 2,47 moles) en un matraz redondo de 4 bocas de 1 litro. El matraz se equipó con un agitador, adaptador de paso de gas y termómetro. Se puso en marcha la agitación. El matraz se lavó con nitrógeno seco, se añadió una solución de hidróxido potásico (0,012 g; concentración: 50 %) y la mezcla de reacción se calentó a 76 °C. Se introdujo en la mezcla de reacción una solución de iniciador de radicales Vazo®-67 (0,32 g) en divinil éter de dietilenglicol (316,44 g, 2,00 moles) durante un periodo de 2 horas, durante el cual se mantuvo una temperatura de 66-76 °C. Tras completarse la adición del divinil éter, la temperatura de la mezcla de reacción aumentó hasta 84 °C. La mezcla de reacción se enfrió hasta 74 °C y se añadieron nueve porciones de Vazo®-67 (aproximadamente 0,15 g cada una) en un intervalo de 1 hora mientras que la temperatura se mantuvo a 74-77 °C. La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 2 horas, se enfrió hasta 80 °C y se evacuó a 68-80 °C/5-7 mmHg durante 1,75 h. El polímero resultante (funcionalidad teórica: 2,8) tuvo un peso equivalente de mercaptano de 1566 y una viscosidad de 14 Pa·s (140 poise).

Ejemplo 3**Síntesis de polímero de politioéter**

20 Se preparó una resina de un modo similar al descrito en el Ejemplo 16 de la patente de EE.UU. N° 4.366.307, con la excepción de que se usó trimetilolpropano (TMP) para sustituir el HDT (1,5,13-trihidroxi-7-oxa-ditridecano) que se sintetizó en el Ejemplo 3 de la patente de EE.UU. N° 4.366.307. El polímero resultante (funcionalidad teórica: 2,75) tuvo un peso equivalente de mercaptano de 1704 y una viscosidad de 40 Pa·s (400 poise).

Ejemplo 4**Curado del Ejemplo de polímero 1 con DEG-DVE**

30 La reacción de curado se realizó en un recipiente de plástico de 100 g con tapa. Se añadieron el polímero descrito en el Ejemplo 1 (50,00 g, 0,03 moles equivalentes) y divinil éter de dietilenglicol (DEG-DVE) (2,40 g, 0,03 moles equivalentes) al recipiente de 100 g. El recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. Se abrió el recipiente y se añadió Irgacure® 2022 (un fotoiniciador de bis-acilfosfina/α-hidroxiketona de BASF Corporation, 0,54 g, 1 % en peso), y el recipiente se cerró y se puso en la mezcladora y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm.

35 Se vertió el polímero sobre una tapa metálica circular (12,7 cm (5 pulgadas) de diámetro) (pretratada con Valspar® Mold Release 225) y se dispuso bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se logró usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaban desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó una dosis total de 3,103 J energía de UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA, a la composición de polímero. Se obtuvieron hasta 5 cm (2 pulgadas) de polímero curado. Se midió con un durómetro que la dureza del polímero era 20 Shore A. El polímero se cortó en seis huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) con un calibrador de resistencia a la tracción, y se usaron tres de los especímenes para medir la resistencia a la tracción en seco (sin inmersión en agua o combustible) y el alargamiento, usando un Instron. Los resultados (un promedio de los tres) son los siguientes: 1724 kPa (250 psi) (resistencia a la tracción) y 1011 % (alargamiento). Se cortó por la mitad uno de los huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) y se puso en un vial de 20 ml con tapa y se puso en un horno a 200 °F (93 °C). La muestra se mantuvo a 200 °F (93 °C) durante 2 días, tiempo después del cual se comprobó que la dureza era 10 Shore A. Se obtuvieron los datos de la resistencia a la tracción y el alargamiento según ASTM D 412 y se obtuvieron los datos de dureza según ASTM D 2240.

Ejemplo 5**Curado de una mezcla del Ejemplo de polímero 1 y Ejemplo de polímero 2 con DEG-DVE**

55 Se realizó la reacción de curado en un recipiente de plástico de 300 g con una tapa. Se añadieron el polímero descrito en el Ejemplo 1 (120,00 g, 0,07 moles equivalentes), el polímero descrito en el Ejemplo 2 (30,00 g, 0,02 moles equivalentes) y divinil éter de dietilenglicol (DEG-DVE) (7,25 g, 0,09 moles equivalentes) al recipiente de 300 g. El recipiente se puso en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. Se abrió el recipiente y se añadió Irgacure® 2022 (0,79 g, 0,5 % en peso), y el recipiente se cerró y se puso en la mezcladora y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. El polímero se distribuyó igualmente entre 3 tapas metálicas circulares (112,7 cm (5 pulgadas) de diámetro) (pretratadas con Valspar® Mold Release 225) y se puso bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se logró usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una

bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó a la composición de polímero una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA. Se obtuvieron hasta 5 cm (2 pulgadas) de polímero curado. Se midió con un durómetro que la dureza del polímero era 22 Shore A.

5 El polímero se cortó en veintinueve huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) con un calibrador de resistencia a la tracción. Se midieron la resistencia a la tracción en seco y el alargamiento, para 3 de los especímenes usando un Instron. Los resultados (un promedio de los tres) son del siguiente modo: 1779 kPa (258 psi) (resistencia a la tracción) y 625 % (alargamiento). Se pusieron tres de los huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) en un frasco de vidrio, con una tapa, y se cubrieron con un combustible de referencia de avión (JRF Tipo I) y se pusieron en un baño de agua a 140 °F (60 °C) durante 7 días. Los resultados (un promedio de los tres) son del siguiente modo: 1979 kPa (287 psi) (resistencia a la tracción) y 755 % (alargamiento). Se pusieron tres huesos de perro más en el frasco de vidrio con tapa, se cubrieron con agua de grifo, y se pusieron en un horno a 95 °F (35 °C). Las muestras se mantuvieron en el horno a 95 °F (35 °C) durante 41 días. Los resultados (un promedio de los tres) son del siguiente modo: 19 Shore A (dureza), 1317 kPa (191 psi) (resistencia a la tracción) y 713 % (alargamiento). Se tomaron tres muestras adicionales, usadas para el ensayo de inmersión al 3 % de agua con sal. Las muestras se colocaron en el frasco de vidrio con tapa, se pusieron en un horno a 140 °F (60 °C) durante 4,5 días. Los resultados (un promedio de los tres) son del siguiente modo: 20 A (dureza), 1544 kPa (224 psi) (resistencia a la tracción) y 765 % (alargamiento). Se obtuvieron los datos de resistencia a la tracción y alargamiento según ASTM D 412 y se obtuvieron los datos de dureza según ASTM D 2240.

Ejemplo 6

Curado de la mezcla del Ejemplo 1 y Ejemplo 2 con TEG-DVE

25 Se realizó la reacción de curado en un recipiente de plástico de 100 g con una tapa. Se añadieron el polímero descrito en el Ejemplo 1 (40,80 g, 0,02 moles equivalentes), el polímero descrito en el Ejemplo 2 (10,20 g, 0,01 moles equivalentes) y divinil éter de trietilenglicol (TEG-DVE) (3,15 g, 0,03 moles equivalentes) al recipiente de 100 g. El recipiente se puso en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. Se abrió el recipiente y se añadió Irgacure® 2022 (0,26 g, 0,5 % en peso), y el recipiente se puso nuevamente en la mezcladora de velocidad y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm.

35 Se vertió el polímero sobre una tapa metálica circular (12,7 cm (5 pulgadas) de diámetro) (pretratada con Valspar® Mold Release 225) y se puso bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se logró usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó a la composición de polímero una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA. Se obtuvieron hasta 5 cm (2 pulgadas) de polímero curado. Se midió con un durómetro que la dureza del polímero era 22 Shore A. El polímero se cortó en seis huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) con un calibrador de resistencia a la tracción. Se midieron la resistencia a la tracción en seco y el alargamiento para tres de los especímenes usando un Instron. Los resultados (un promedio de los tres) son del siguiente modo: 1255 kPa (182 psi) (resistencia a la tracción) y 660 % (alargamiento). Se pusieron tres de los huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) en un frasco de vidrio, con una tapa, y se cubrieron con un combustible de referencia de avión (JRF Tipo I) y se pusieron en un baño de agua a 140 °F (60 °C) durante 7 días. Los resultados (un promedio de los tres) son del siguiente modo: 1710 kPa (248 psi) (resistencia a la tracción), 658 % (alargamiento). Se obtuvieron los datos de resistencia a la tracción y el alargamiento según ASTM D 412 y se obtuvieron los datos de dureza según ASTM D 2240.

Ejemplo 7

Curado del Ejemplo de polímero 3 con DEG-DVE

50 Se realizó la reacción de curado en un recipiente de plástico de 100 g con una tapa. Se añadieron el polímero descrito en el Ejemplo 3 (50,00 g, 0,03 moles equivalentes) y divinil éter de dietilenglicol (DEG-DVE) (2,32 g, 0,03 moles equivalentes) al recipiente de 100 g. El recipiente se puso en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. Se abrió el recipiente y se añadió Irgacure® 2022 (0,52 g, 1 % en peso), y el recipiente se cerró y se puso en la mezcladora y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. Se vertió el polímero sobre una tapa metálica circular (12,7 cm (5 pulgadas) de diámetro) (pretratada con Valspar® Mold Release 225) y se puso bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se logró usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó a la composición de polímero una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA. Se obtuvieron hasta 0,64 cm (1/4 pulgada) de polímero curado. Se midió con un durómetro que la dureza del polímero era 18 Shore A. El polímero se cortó en seis huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) con un calibrador de la resistencia a la tracción, y se usaron tres de los especímenes para medir la resistencia a la tracción en seco (sin inmersión en agua o combustible) y el alargamiento,

usando un Instron. Los resultados (un promedio de los tres) son del siguiente modo: 558 kPa (81 psi) (resistencia a la tracción) y 166 % (alargamiento). Se obtuvieron los datos de resistencia a la tracción y el alargamiento según ASTM D 412 y se obtuvieron los datos de dureza según ASTM D 2240.

5 Ejemplo 8

Composición de sellante usando el Ejemplo de polímero 1

10 Se preparó una composición de sellante mezclando el polímero descrito en el Ejemplo 1 con divinil éter de dietilenglicol (DEG-DVE) y otros componentes descritos en la Tabla 1.

Tabla 1

Componente	Peso de carga, gramos
Polímero del Ejemplo 1	300,00
DEG-DVE	14,46
3-Mercaptopropiltrimetoxisilano	1,59
Sílice	31,47
Carbonato cálcico	9,45
Irgacure® 2022	0,81

15 Se mezclaron íntimamente todos los componentes descritos en la Tabla 1. Se vertió una porción de la composición de sellante en un vaso de plástico de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro y se curó durante 15 segundos usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó a la composición de sellante una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA. Se obtuvieron hasta 3,8 cm (1,5 pulgadas) de sellante curado.

20 Se vertió otra porción de la composición de sellante entre dos hojas de polietileno, se comprimió en una hoja gruesa de 0,32 cm (1/8 pulgada) usando una prensa hidráulica, y se curó usando la misma unidad de curado descrita previamente. Se obtuvo una hoja plana gruesa de 0,32 cm (1/8 pulgada) de sellante curado para la medición de la resistencia a la tracción, alargamiento, resistencia al desgarro y dureza. Los datos se muestran en la Tabla 4.

25 Ejemplo 9

Composición de sellante usando los Ejemplos de polímero 1 y 2

30 Se preparó un sellante mezclando el polímero descrito en el Ejemplo 1 y Ejemplo 2 con divinil éter de trietilenglicol (TEG-DVE) y otros componentes descritos en la Tabla 2.

Tabla 2

Componente	Peso de carga, gramos
Polímero del Ejemplo 1	240,00
Polímero del Ejemplo 2	60,00
TEG-DVE	18,60
3-Mercaptopropiltrimetoxisilano	1,59
Sílice	31,83
Carbonato cálcico	9,54
Irgacure® 2022	0,81

35 Se mezclaron íntimamente todos los componentes descritos en la Tabla 2. Se vertió una porción de la composición de sellante en un vaso de papel de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro y se curó durante 15 segundos usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA, a la composición de sellante. Se obtuvieron hasta 3,8 cm (1,5 pulgadas) de sellante curado.

40 Se vertió otra porción de la composición de sellante entre dos hojas de polietileno, se comprimió en hoja gruesa de 0,32 cm (1/8 pulgada) usando una prensa hidráulica, y se curó usando la misma unidad de curado descrita previamente. Se obtuvo una hoja plana gruesa de 0,32 cm (1/8 pulgada) de sellante curado para la medición de la resistencia a la tracción, alargamiento, resistencia al desgarro y dureza. Los datos se muestran en la Tabla 4.

45

Ejemplo 10**Composición de sellante Usando el Ejemplo de polímero 3**

- 5 Se preparó un sellante mezclando el polímero descrito en el Ejemplo 3 con divinil éter de dietilenglicol (DEG-DVE) y otros componentes descritos en la Tabla 3.

Tabla 3

Componente	Peso de carga, gramos
Polímero del Ejemplo 3	150,00
DEG-DVE	6,96
Sílice pirogénica	15,70
Carbonato cálcico	4,71
Irgacure® 2022	0,24

- 10 Se mezclaron íntimamente todos los componentes descritos en la Tabla 3. Se vertió una porción de la composición de sellante en un vaso de papel de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro y se curó durante 15 segundos usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA, a la composición de sellante. Se obtuvieron hasta 0,64 cm (1/4 pulgada) de sellante curado.

- 15 Se vertió otra porción de la composición de sellante entre dos hojas de polietileno, se comprimió en una hoja de 0,32 cm (1/8 pulgada de espesor) usando una prensa hidráulica, y se curó usando la misma unidad de curado descrita previamente. Se obtuvo una hoja plana gruesa de 0,32 cm (1/8 pulgada) de sellante curado para la medición de la resistencia a la tracción, alargamiento, resistencia al desgarro y dureza. Los datos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 11**Ejemplo comparativo**

- 25 Se realizó la reacción de curado en un recipiente de plástico de 400 g con una tapa. Se añadieron el polímero descrito en el Ejemplo 1 (162,00 g, 0,10 moles equivalentes) y triacrilato de trimetilolpropano (10,00 g, 0,10 moles equivalentes) al 400 g. El recipiente se puso en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. Se abrió el recipiente y se añadió Irgacure® 2022 (1,72 g, 1 % en peso), y el recipiente se cerró y se puso en la mezcladora y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. La composición de polímero se puso bajo luz UV durante 15 segundos para el curado. El curado se logró usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó a la composición de polímero una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA. En dicha condición de curado, la composición de polímero no formó un elastómero sólido, más bien gelificó. No se obtuvieron dureza, resistencia a la tracción y alargamiento medibles.

Tabla 4

Composición de sellante	Resistencia a la tracción, kPa (psi)	% de alargamiento	Resistencia al desgarro N/cm (pli)	Dureza Shore A
Ejemplo 8	2530 (367)	738	77 (44)	35
Ejemplo 9	2399 (348)	720	98 (56)	40
Ejemplo 10	1862 (270)	279	63 (36)	40
Ejemplo 11	n/a*	n/a*	n/a*	n/a*

* no medible debido a que no se formó un elastómero sólido.

40

Ejemplo 12**Síntesis de silano etilénicamente insaturado que contiene azufre**

- 45 Se añadieron a temperatura ambiente (25 °C, 77 °F) a un matraz redondo de 4 bocas de 1 litro provisto de agitador, entrada de nitrógeno y sonda térmica, TAC (121,00 g, 0,49 moles) y γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (Silquest® 189, 95,25 g, 0,49 moles). Tras la adición hubo una pequeña exotermia hasta 40 °C (104 °F). La reacción se calentó lentamente hasta 70 °C (158°F). Después de que la temperatura alcanzara 70 °C (158° F), se añadió Vazo®-67 (0,026 g, 0,012 % en peso) y la reacción se monitorizó por valoración con mercaptano (valoración con mercaptano que indica un equivalente de mercaptano superior a 50.000 marcado al final de la reacción). A un equivalente de mercaptano de 6100 se añadió Vazo® 67 (0,042 g, 0,019 % en peso) y la reacción se dejó con agitación a 70 °C (158 °F) mientras que se monitorizaba. A un equivalente de mercaptano de 16.335 se añadió Vazo®-67 (0,036 g, 1,7

%). A un equivalente de mercaptano de 39.942 se añadió Vazo®-67 (0,016 g, 0,007 %). A un equivalente de mercaptano de 61.425 la reacción se consideró completa y se detuvo.

Ejemplo 13

Curado de polímero de politioéter con mezcla de DEG-DVE/aducto

Se realizó la reacción de curado en un recipiente de plástico de 300 g con una tapa. Se añadieron el polímero del Ejemplo 1 (120,00 g, 0,07 moles equivalentes), DEG-DVE (4,28 g, 0,05 moles equivalentes) y el aducto descrito en el Ejemplo 12 (4,03 g, 0,02 moles equivalentes) al recipiente de 300 g. El recipiente se puso en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos durante 2300 rpm. Se abrió el recipiente y se añadió Irgacure® 2022 (0,64 g, 0,5 % en peso), y el recipiente se puso en la mezcladora y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm.

Se vertió el polímero sobre tapa metálica circular (12,7 cm (5 pulgadas) de diámetro) (pretratada con Valspar® Mold Release 225) y se puso bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual pareció que el polímero se había curado. El curado se logró usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó a la composición de polímero una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA. Se obtuvieron hasta 5 cm (2 pulgadas) de polímero curado. El polímero se dejó a temperatura ambiente durante 4 días para garantizar que se había curado completamente. La dureza del polímero, medida por un durómetro, fue 31 Shore A. El polímero se cortó en siete huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) con un calibrador de resistencia a la tracción. Se midieron la resistencia a la tracción en seco y el alargamiento para tres de los especímenes. Los resultados (un promedio de los tres) son del siguiente modo: 1944 kPa (282 psi) (resistencia a la tracción) y 421 % (alargamiento). Se colocaron dos de los huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) en un frasco de vidrio, con una tapa, y se cubrieron con un combustible de referencia de avión (JRF Tipo I) y se pusieron en un baño de agua de 140 °F (60 °C) durante 7 días. Los resultados (un promedio de los dos) fueron del siguiente modo: 972 kPa (141 psi) (resistencia a la tracción), 78 % (alargamiento). Se pusieron dos de los huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) en un frasco de vidrio, con tapa, se cubrieron con agua de grifo y se pusieron en un horno a 200 °F (93 °C) durante 2 días. Los resultados (un promedio de dos) fueron del siguiente modo: 36 Shore A (dureza), 924 kPa (134 psi) (resistencia a la tracción) y 50 % (alargamiento). Se obtuvieron los datos de resistencia a la tracción y el alargamiento según ASTM D 412 y se obtuvieron los datos de dureza según ASTM D 2240.

Se extendió una porción de la composición de polímero sobre un panel de aluminio recubierto con AMS-C-27725 de 7,6 cm x 15,2 cm (3 pulgadas x 6 pulgadas) y se curó según el método de curado descrito previamente. Se obtuvo una película de polímero curado de aproximadamente 0,32 cm (1/8 pulgada) de espesor. La película se cortó adicionalmente en dos tiras de 2,5 cm (una pulgada) y las tiras se separaron un ángulo de 180 grados con las manos. Se registró el porcentaje de adherencia al sustrato y los resultados se mostraron en la Tabla 7.

Ejemplo 14

Curado de polímero de politioéter con mezcla de DEG-DVE/aducto

Se realizó la reacción de curado en un recipiente de plástico de 300 g con una tapa. Se añadieron el polímero descrito en el Ejemplo 1 (120,00 g, 0,073 moles equivalentes), DEG-DVE (5,20 g, 0,066 moles equivalentes) y el aducto descrito en el Ejemplo 12 (1,60 g, 0,007 moles equivalentes) al recipiente de 300 g. El recipiente se puso en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos durante 2300 rpm. Se abrió el recipiente y se añadió Irgacure® 2022 (0,63 g, 0,5 % en peso), y el recipiente se puso en la mezcladora y se mezcló durante 1 minuto a 2.300 rpm.

Se vertió el polímero sobre tapa metálica circular (12,7 cm (5 pulgadas) de diámetro) (pretratada con Valspar® Mold Release 225) y se puso bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual pareció que el polímero se había curado. El curado se logró usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó a la composición de polímero una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA. Se obtuvieron hasta 5 cm (2 pulgadas) de polímero curado. El polímero se dejó a temperatura ambiente durante 4 días para asegurar que se había curado completamente. La dureza del polímero, medida por un durómetro, fue 30 Shore A. El polímero se cortó en siete huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) con un calibrador de resistencia a la tracción. Se midieron la resistencia a la tracción en seco y el alargamiento para tres de los especímenes. Los resultados (un promedio de los tres) fueron del siguiente modo: 1731 kPa (251 psi) (resistencia a la tracción) y 559 % (alargamiento). Se pusieron dos de los huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) en un frasco de vidrio, con una tapa, y se cubrieron con un combustible de referencia de avión (JRF Tipo I) y se pusieron en un baño de agua a 140 °F (60 °C) durante 7 días. Los resultados (un promedio de los dos) fueron del siguiente modo: 1393 kPa (202 psi) (resistencia a la tracción), 351 % (alargamiento). Se pusieron dos de los huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) en un frasco de vidrio, con tapa, se cubrieron con agua de grifo y se pusieron en un horno a 200 °F (93 °C) oven durante 2 días. Los resultados (un

promedio de los dos) fueron del siguiente modo: 25 Shore A (dureza), 1407 kPa (204 psi) (resistencia a la tracción) y 274 % (alargamiento). Se obtuvieron los datos de resistencia a la tracción y el alargamiento según ASTM D 412 y se obtuvieron los datos de dureza según ASTM D 2240.

5 Se extendió una porción de la composición de polímero sobre un panel de aluminio recubierto con AMS-C-27725 de 7,6 cm x 15,2 cm (3 pulgadas x 6 pulgadas) y se curó según el método descrito previamente. Se obtuvo una película de polímero curado de aproximadamente 0,32 cm (1/8 pulgada) de espesor. La película se cortó adicionalmente en dos tiras de 2,5 cm (una pulgada) y las tiras se separaron un ángulo de 180 grados con las manos. Se registró el porcentaje de adherencia al sustrato y los resultados se mostraron en la Tabla 7.

10

Ejemplo 15

Composición de sellante

15 Se preparó una composición de sellante mezclando el polímero descrito en el Ejemplo 1 y el aducto preparado según el Ejemplo 12 con divinil éter de trietilenglicol (TEG-DVE) y otros componentes descritos en la Tabla 5.

Tabla 5

Componente	Peso de carga, gramos
Polímero del Ejemplo 1	300,00
TEG-DVE	12,84
Aducto del Ejemplo 12	4,02
Carbonato cálcico	9,39
Irgacure® 2022	1,62

20 Se mezclaron íntimamente todos los componentes descritos en la Tabla 5. Se vertió una porción de la composición de sellante en un vaso de papel de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro y se curó durante 15 segundos usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA, a la composición de sellante. Se obtuvieron hasta 3,8 cm (1,5 pulgadas) de sellante curado.

25

Se extendió una porción de la composición de polímero sobre un panel de aluminio recubierto con AMS-C-27725 de 7,6 cm x 15,2 cm (3 pulgadas x 6 pulgadas) y se curó según el método descrito previamente. Se obtuvo una película de polímero curado de aproximadamente 0,32 cm (1/8 pulgada) de espesor. La película se cortó adicionalmente en dos tiras de 2,5 cm (una pulgada) y las tiras se separaron un ángulo de 180 grados con las manos. Se registró el porcentaje de adherencia al sustrato y los resultados se mostraron en la Tabla 7.

30

Ejemplo 16

Curado de polímero de politioéter sin aducto

35

Se realizó la reacción de curado en un recipiente de plástico de 100 g con una tapa. Se añadieron el polímero descrito en el Ejemplo 1 (50,00 g, 0,03 moles equivalentes) y divinil éter de dietilenglicol (DEG-DVE) (2,0 g, 0,03 moles equivalentes) al recipiente de 100 g. El recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. Se abrió el recipiente y se añadió Irgacure® 2022 (0,54 g, 1 % en peso), y el recipiente se cerró y se puso en la mezcladora y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm.

40

Se vertió el polímero sobre una tapa metálica circular (12,7 cm (5 pulgadas) de diámetro) (pretratada con Valspar® Mold Release 225) y se puso bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se logró usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó a la composición de polímero una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA. Se obtuvieron hasta 5 cm (2 pulgadas) de polímero curado. Se midió con un durómetro que la dureza del polímero era 20 Shore A. El polímero se cortó en seis huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) con un calibrador de resistencia a la tracción, y se usaron 3 de los especímenes para medir la resistencia a la tracción en seco (sin inmersión en agua o combustible) y el alargamiento, usando un Instron. Los resultados (un promedio de los tres) son del siguiente modo: 1724 kPa (250 psi) (resistencia a la tracción) y 1011 % (alargamiento). Se cortó a la mitad uno de los huesos de perro de 1,27 cm (1/2 pulgada) y se puso en un vial de 20 ml con tapa y se puso en un horno a 200 °F (93 °C). La muestra se mantuvo a 200 °F (93 °C) durante 2 días, tiempo después del cual se comprobó que la dureza era 10 Shore A.

50

55

Se extendió una porción de la composición de polímero sobre un panel de aluminio recubierto con AMS-C-27725 de 7,6 cm x 15,2 cm (3 pulgadas x 6 pulgadas) y se curó según el método descrito previamente. Se obtuvo una película

de polímero curado de aproximadamente 0,32 cm (1/8 pulgada) de espesor. La película se cortó adicionalmente en dos tiras de 2,5 cm (una pulgada) y las tiras se separaron un ángulo de 180 grados con las manos. Se registró el porcentaje de adherencia al sustrato y los resultados se mostraron en la Tabla 7.

5 Ejemplo 17

Se preparó un sellante mezclando el polímero descrito en el Ejemplo 1 y el polímero descrito en el Ejemplo 2 con divinil éter de dietilenglicol (DEG-DVE) y otros componentes descritos en la Tabla 6.

10

Tabla 6

Componente	Peso de carga, gramos
Polímero del Ejemplo 1	24000
Polímero del Ejemplo 2	60,00
DEG-DVE	14,28
Silquest® A-189*	0,77
Agua	0,16
Carbonato cálcico	9,33
Irgacure® 2022	1,62
* Disponible de Momentive Performance Materials, Inc.	

15

Se mezclaron íntimamente todos los componentes descritos en la Tabla 6. Se vertió una porción de la composición de sellante en un vaso de papel de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro y se curó durante 15 segundos usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado se equipó con una bombilla H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron desde 200 nm hasta 450 nm. Se aplicó una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medida por un disco de potencia de UV, disponible de EIT Inc. de Sterling, VA a la composición de sellante. Se obtuvieron hasta 3,8 cm (1,5 pulgadas) de sellante curado.

20

Se extendió una porción de la composición de polímero sobre un panel de aluminio recubierto con AMS-C-27725 de 7,6 cm x 15,2 cm (3 pulgadas x 6 pulgadas) y se curó según el método descrito previamente. Se obtuvo una película de polímero curado de aproximadamente 0,32 cm (1/8 pulgada) de espesor. La película se cortó adicionalmente en dos tiras de 2,5 cm (una pulgada) y las tiras se separaron un ángulo de 180 grados con las manos. Se registró el porcentaje de adherencia al sustrato y los resultados se mostraron en la Tabla 7.

25

Tabla 7. Adherencia de las composiciones de polímero a aluminio recubierto de AMS-C-27725.

Composición	Adherencia
Ejemplo 13	100 % de cohesión
Ejemplo 14	100 % de cohesión
Ejemplo 15	>95 % de cohesión
Ejemplo 16	0 % de cohesión
Ejemplo 17	<50 % de cohesión

Ejemplo 18

30

Se preparó una composición de sellante que tiene los siguientes constituyentes:

Componente	Peso (g)
Polímero del Ejemplo 1	400
Divinil éter de trietilenglicol	24
Mercaptosilano	2,1
Laromer® LR9000	0,7
Sílice	42,7
Carbonato cálcico	12,8
Irgacure® 2022	0,16

Se prepararon tapones de dureza de 0,64 cm (un cuarto de pulgada) de espesor que tenían un diámetro de 3,8 cm (1,5 pulgadas) usando la composición anterior y se curaron completamente.

35

Las muestras se sumergieron en JRF-1 o una solución acuosa al 3 % de NaCl a 60 °C (140 °F) durante hasta 6 meses.

40

La resistencia a la tracción y el alargamiento de las muestras en diversos tiempos se muestran en la **FIG. 2** (en JRF-1) y en **FIG. 3** (en 3 % de NaCl).

La resistencia al desgarro, la dureza y % de hinchamiento de las muestras en diversos tiempos se muestran en la **FIG. 4** (en JRF-1) y en la **FIG. 5** (en 3 % de NaCl).

Ejemplo 19

5 Se expusieron a radiación UV las muestras preparadas según el Ejemplo 18 de una fuente de UV Phoseon Firefly (395 nm, establecimiento >1000 mW/cm²) a diversas distancias de la muestra. La dureza de la muestra en función del tiempo de curado a distancias de 2,5 cm (1 pulgada), 5 cm (2 pulgadas) y 10 cm (4 pulgadas) se muestran en la **FIG. 6.**

10 Se hicieron mediciones similares con una hoja de 0,64 cm (1/4 pulgada) de espesor de una muestra curada que cubría la muestra no curada preparada según el Ejemplo 18, y la dureza en función del tiempo y la distancia desde la fuente de luz se muestran en la **FIG. 7.**

15 Se hicieron mediciones similares con una hoja de 1,27 cm (1/2 pulgada) de espesor de una muestra curada que cubría la muestra no curada preparada según el Ejemplo 18, y la dureza en función de tiempo y la distancia desde la fuente de luz se muestran en la **FIG. 8.**

Ejemplo 20

20 Se comparan propiedades relevantes para las aplicaciones de sellante aeroespacial de un sellante aeroespacial curado típico con las de un agente curable por UV proporcionado por la presente divulgación en la Tabla 8. Las propiedades se determinaron para un tapón de dureza (3,8 cm (1,5 pulgadas) de espesor; 0,64 cm (¼ pulgada) de diámetro) para un sellante aeroespacial típico y para el sellante curable por UV del Ejemplo 18.

Tabla 8.

Propiedad	Sellante típico	Sellante curable por UV
Densidad	1,65 a 1,1 gramos/cm ³	1,1 gramos/cm ³
Viscosidad	Clase B 800 - 1500 Pa·s (8000 - 15000 P)	1300 Pa·s (13000 poises)
Dureza	40 a 60 Shore A	40 a 50 Shore A
(Versión de alta reticulación)	-	75 Shore A
Resistencia a esfuerzos cortantes	1379-2758 kPa (200 a 400 psi)	1379 - 2586 kPa (200 a 375 psi)
Resistencia al pelado	3,5 - 8,8 N/mm ² (20 a 50 piw)	4,4 - 6,1 N/mm ² (25 a 35 piw)
Resistencia a la tracción	1379-2758 kPa (200 a 400 psi)	1724 - 3103 kPa (250 a 450 psi)
Alargamiento	200 a 350 %	250 a 500 %
Flexión a baja temperatura	Aprueba -28 °C (-65 °F)	Aprueba -28 °C (-65 °F)

REIVINDICACIONES

1. Un tapón de sellado que comprende:

5 una primera composición de sellante preformada, al menos parcialmente curada, que forma una carcasa que tiene un espesor de 0,32 cm (1/8 pulgada) o 0,64 cm (¼ pulgada); y una segunda composición de sellante al menos parcialmente no curada que rellena la carcasa, en el que la primera composición de sellante y la segunda composición de sellante comprenden:

10 (i) un politioéter terminado en tiol; y
(ii) un compuesto terminado en alquenido,
en el que la primera composición de sellante es al menos parcialmente transmisora de radiación ultravioleta y la segunda composición de sellante es curable por radiación ultravioleta.

2. El tapón de sellado de la reivindicación 1, en el que el compuesto terminado en alquenido comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo.

20 3. El tapón de sellado de la reivindicación 1, en el que la primera composición de sellante está completamente curada.

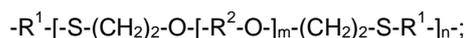
4. El tapón de sellado de la reivindicación 1, en el que la primera composición de sellante es curable por radiación ultravioleta.

25 5. El tapón de sellado de la reivindicación 1, en el que la segunda composición de sellante está completamente sin curar.

6. El tapón de sellado de la reivindicación 1, en el que la primera composición de sellante y la segunda composición de sellante comprenden la misma composición.

7. El tapón de sellado de la reivindicación 1, en el que la primera composición de sellante y la segunda composición de sellante comprenden diferentes composiciones.

35 8. El tapón de sellado de la reivindicación 1, en el que el politioéter terminado en tiol comprende una estructura que tiene la fórmula:



40 en la que

(1) cada R^1 indica independientemente un grupo n-alcano C_{2-10} -diílo, un grupo alcano C_{2-6} -diílo ramificado, un grupo cicloalcano C_{6-8} -diílo, un grupo alcano C_{6-10} -cicloalcanodiílo, $-[(CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$ o $-[(CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$ en la que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo, en la que:

45 (i) cada X se selecciona independientemente de O, S y $-NR^6-$, en donde R^6 es hidrógeno o metilo;
(ii) p es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 6;
(iii) q es un número entero que tiene un valor que varía desde 0 hasta 5; y
(iv) r es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 10;

50 (2) cada R^2 indica independientemente un grupo n-alcano C_{2-10} -diílo, un grupo alcano C_{2-6} -diílo ramificado, un grupo cicloalcano C_{6-8} -diílo, un grupo alcano C_{6-10} -cicloalcanodiílo o $-[(CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$, en la que:

55 (i) cada X se selecciona independientemente de O, S y $-NR^6-$, en donde R^6 es hidrógeno o metilo;
(ii) p es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 6;
(iii) q es un número entero que tiene un valor que varía desde 0 hasta 5; y
(iv) r es un número entero que tiene un valor que varía desde 2 hasta 10;

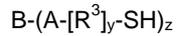
(3) m es un número racional desde 0 hasta 10; y

60 (4) n es un número entero que tiene un valor que varía desde 1 hasta 60.

9. El tapón de sellado de la reivindicación 8, en el que el politioéter terminado en tiol tiene la fórmula:

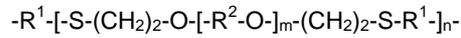


65 10. El tapón de sellado de la reivindicación 1, en el que el politioéter terminado en tiol tiene la fórmula



en la que:

5 (1) A indica una estructura que tiene la fórmula:



(2) y es 0 o 1;

10 (3) R^3 indica un enlace sencillo cuando $y=0$ y $-S-(CH_2)_2-[-O-R^2-]_m-O-$ cuando $y=1$;

(4) z es un número entero desde 3 hasta 6; y

(5) B indica un residuo z-valente de un agente de polifuncionalización.

15 11. El tapón de sellado de la reivindicación 1, en el que la composición de sellante no curada comprende además un silano etilénicamente insaturado.

12. El tapón de sellado de la reivindicación 1, en el que la segunda composición de sellante comprende además un fotoiniciador.

20 13. El tapón de sellado de la reivindicación 1, en el que la segunda composición de sellante comprende una cantidad equivalente esencialmente estequiométrica de grupos tiol con respecto a grupos alqueno que significa que los números de grupos tiol y grupos alqueno presentes en la composición se diferencian entre sí en no más de 10 %.

25 14. Un método de sellado de un elemento de fijación que comprende:

aplicar el tapón de sellado de la reivindicación 1 al elemento de fijación; y

exponer el tapón de sellado a radiación ultravioleta para curar completamente el segundo sellante para sellar el elemento de fijación.

30 15. Un elemento de fijación que comprende el tapón de sellado de la reivindicación 1.

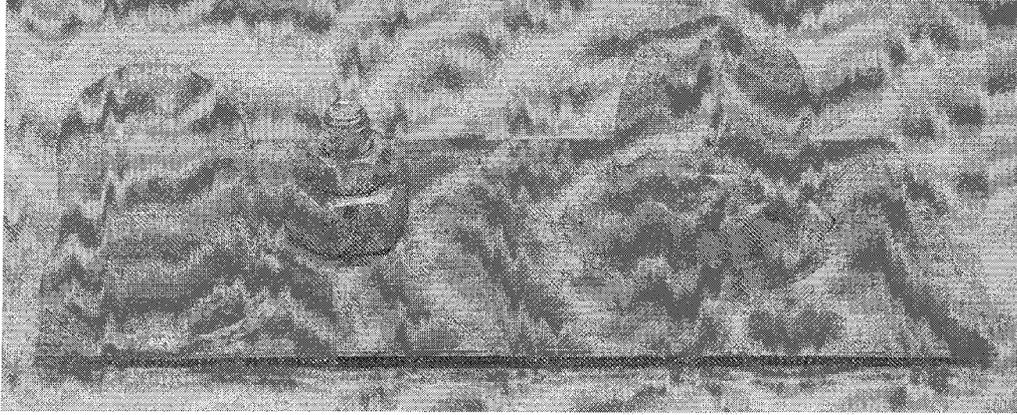


FIG. 1

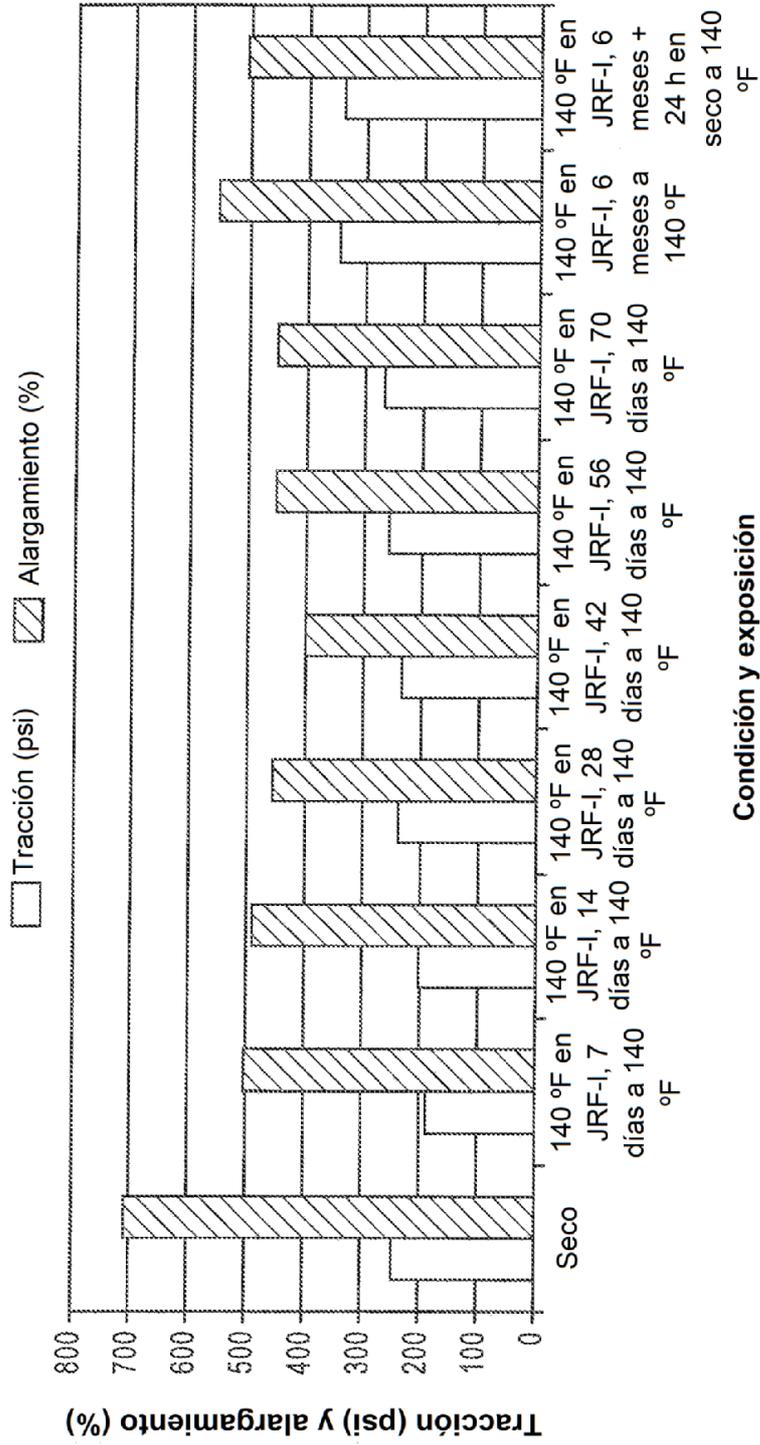
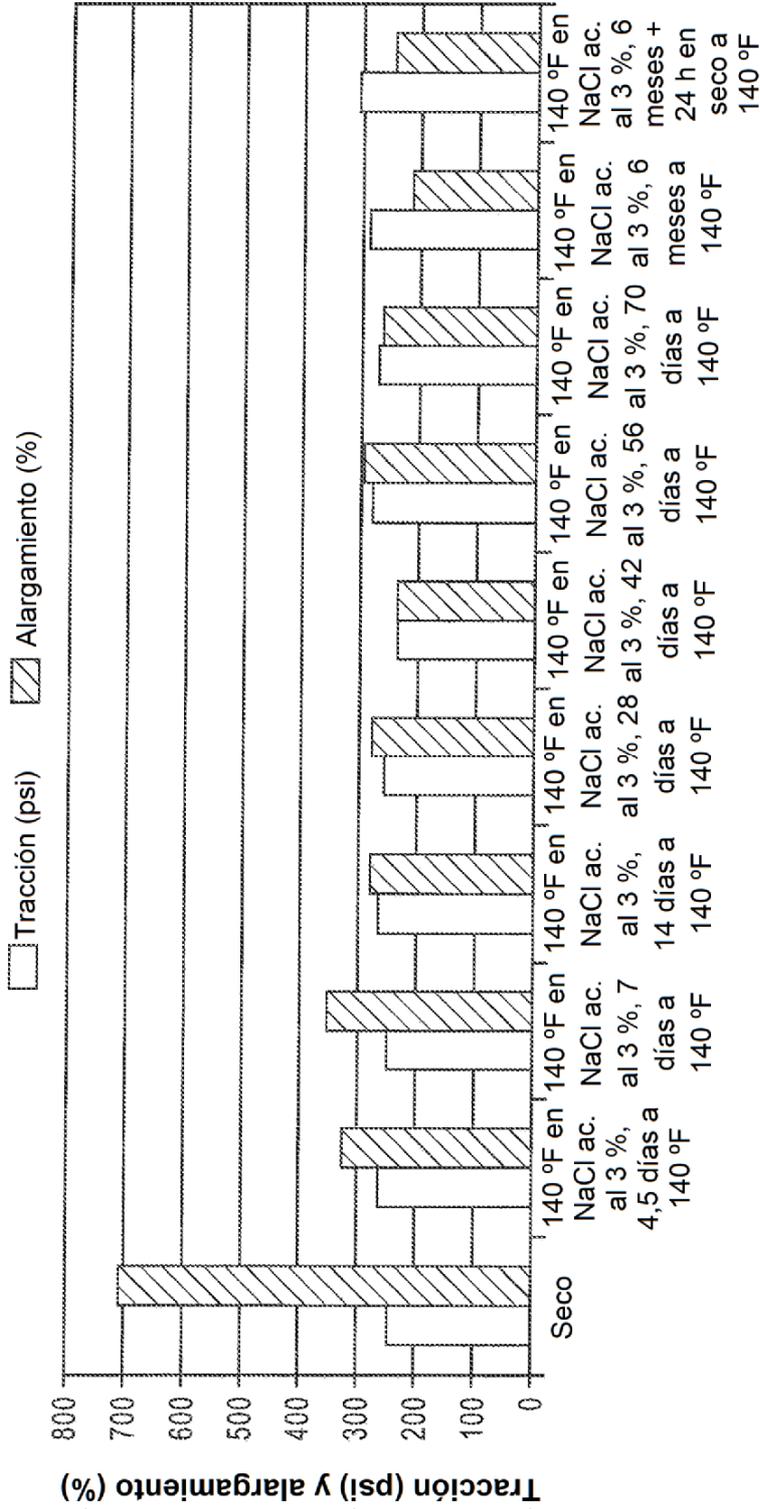


FIG. 2



Condición y exposición

FIG. 3

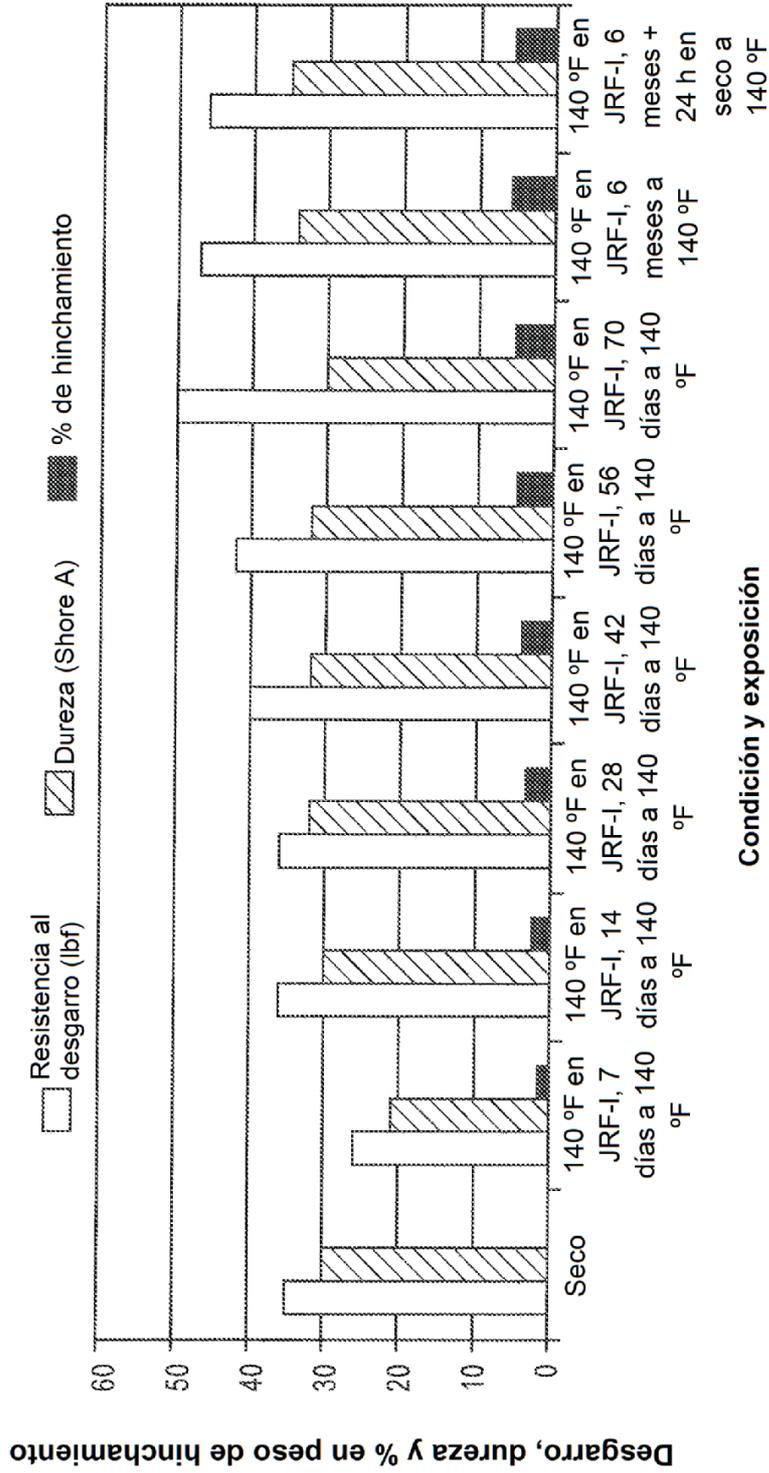


FIG. 4

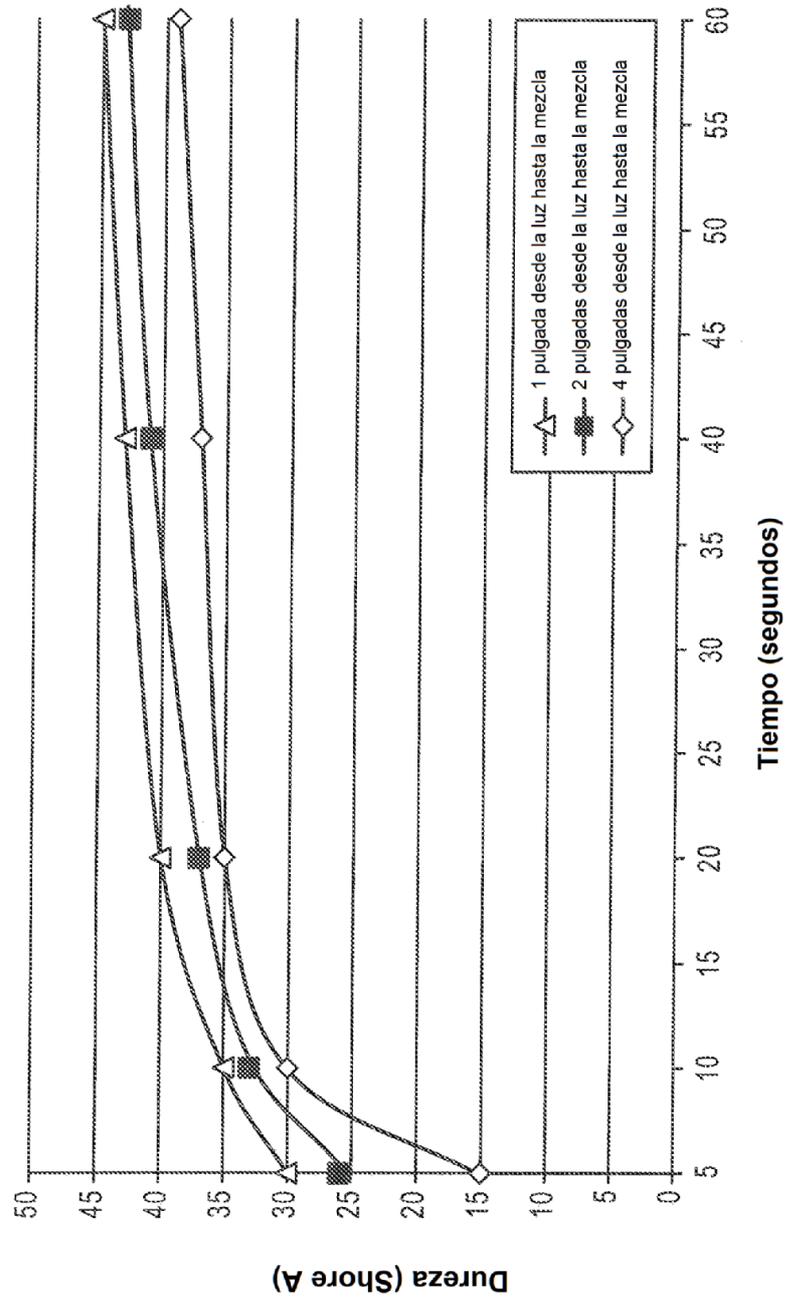


FIG. 6

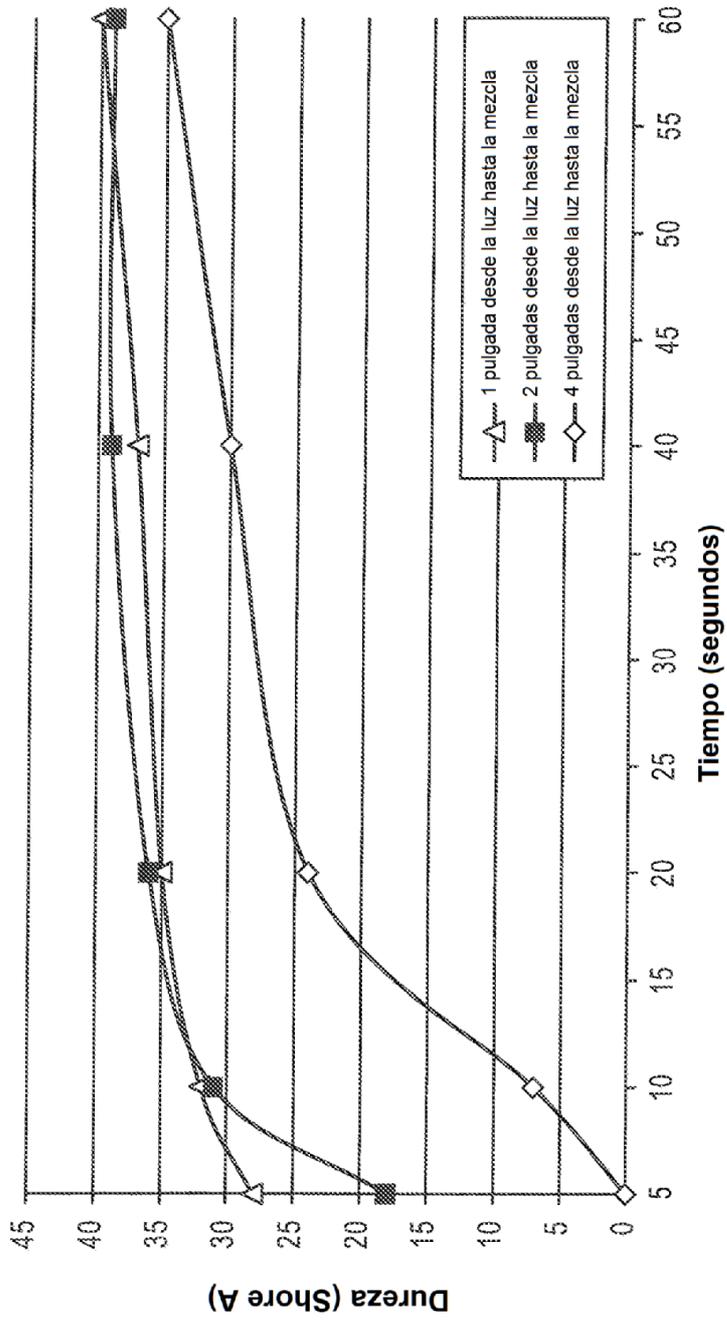


FIG. 7

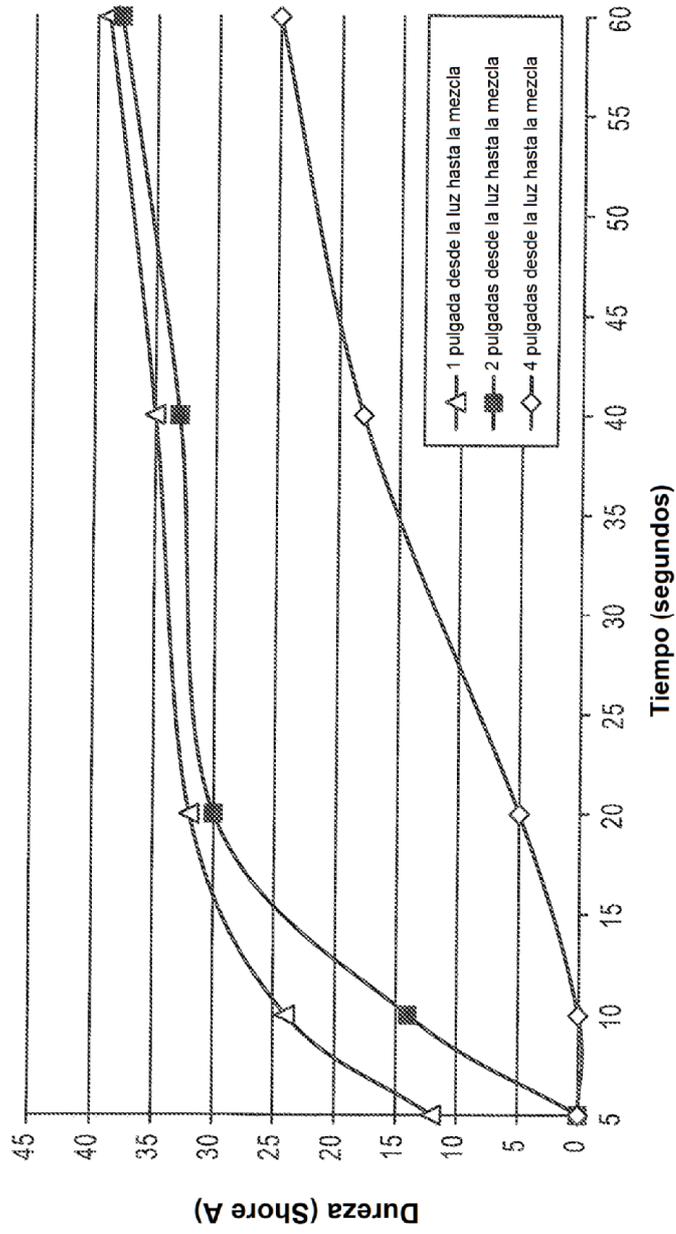


FIG. 8