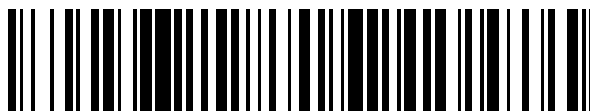


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 283**

51 Int. Cl.:

**C08L 81/02** (2006.01)

**C09J 181/02** (2006.01)

**C08K 5/54** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2011 PCT/US2011/047566**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2012 WO12021793**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2011 E 11749049 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2603561**

54 Título: **Composiciones que comprenden polímeros terminados en tiol y silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre y selladores curados relacionados**

30 Prioridad:

**13.08.2010 US 855725**

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

**03.04.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KELEDJIAN, RAQUEL;  
LIN, RENHE;  
RAO, CHANDRA B. y  
VIRNELSON, BRUCE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 707 283 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones que comprenden polímeros terminados en tiol y silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre y selladores curados relacionados

5

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden: (a) un polímero terminado en tiol; (b) un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre; y, en algunos casos, uno o más componentes opcionales adicionales, tales como un fotoiniciador. La presente invención también se refiere a productos curados, tales como selladores aeroespaciales, que comprenden el producto de reacción de reactivos que comprenden: (a) un polímero terminado en tiol; y (b) un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre.

10

**Antecedentes de la invención**

15

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

20

El documento US 2002/0013450 desvela un politioéter. El documento US 2002/000715 se refiere a polímeros no gelificados preparados a partir de componentes incluyendo monómeros de polivinil éter y materiales de politiol. Ninguno de estos documentos desvela el uso de silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre.

25

Otra característica importante de las composiciones selladoras aeroespaciales es la fuerte adhesión a sustratos de aeronaves normales, tales como los sustratos utilizados en tanques de combustible. Los materiales de ejemplo para dichos sustratos incluyen metales, tales como aluminio y aleaciones de aluminio. Como resultado, las composiciones selladoras aeroespaciales con frecuencia incluyen ingredientes que promueven la adhesión, tales como epoxi, tiol o silanos con función amino, que se sabe que unen una composición orgánica, tal como una composición selladora, a un sustrato inorgánico, tal como determinados metales, a través de un grupo hidrolizable que forma un enlace metal-siloxano (Si-O-metal).

30

35

Por tanto, se desean composiciones selladoras que sean estables en el almacenamiento, pero, que cuando se apliquen a un sustrato, puedan curarse rápidamente para formar un sellador curado que tenga las características descritas anteriormente. Las composiciones que se curan cuando se exponen a radiación actínica, tal como la radiación ultravioleta, como puede ser el caso de la reacción de compuestos con función tiol con compuestos etilénicamente insaturados (en ocasiones denominados "enes"), son candidatas para dichas composiciones selladoras. Dichas composiciones pueden incluir un fotoiniciador que genera radicales libres tras la exposición a la radiación ultravioleta. Estos radicales libres conducen a la reticulación a través de una reacción de tiol-eno, que, con frecuencia, puede completarse en segundos.

40

45

Se cree que un inconveniente del uso de dichas composiciones es que la velocidad de la reacción de reticulación puede ser tan rápida que los agentes promotores de la adhesión convencionales, tales como los silanos con función epoxi, tiol o amino mencionados anteriormente, no tengan tiempo suficiente para reaccionar con el sustrato antes de curar el sellador, reduciendo de este modo su eficacia. Como resultado, es deseable proporcionar selladores que presenten una buena adhesión a los sustratos de aeronaves, tales como los sustratos de tanques de combustible, incluso cuando se forman como resultado de un mecanismo de curado por radiación muy rápido.

50

**Sumario de la invención**

En determinados aspectos, la presente invención se refiere a composiciones, tales como composiciones en un solo componente, que comprenden: a) un polímero terminado en tiol; y b) un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre que comprende dentro de la molécula:

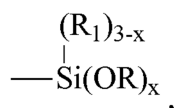
55

(i) al menos un átomo de azufre (S),

60

(ii) al menos uno enlace carbono-carbono etilénicamente insaturado, y

(iii) al menos un grupo silano



en el que R y R<sub>1</sub> representan cada uno independientemente un grupo orgánico y x es 1, 2 o 3.

- 5 En otros aspectos, la presente invención se refiere a productos, tales como selladores, que comprenden polímeros que comprenden el producto de reacción de reactivos que comprenden: a) un polímero terminado en tiol; y b) un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre.

La presente invención también se refiere, entre otras cosas, a métodos para fabricar dichos polímeros y selladores.

10

### Descripción detallada de la invención

Para los fines de la siguiente descripción detallada, ha de entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto cuando se especifique expresamente lo contrario. Además, aparte de cualquier ejemplo operativo, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan, por ejemplo, las cantidades de ingredientes utilizadas en la memoria descriptiva y las reivindicaciones ha de entenderse como que están modificadas en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se hayan de obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos notificados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que exponen el alcance amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se notifican con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente determinados errores que dan como resultado necesariamente la variación típica encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

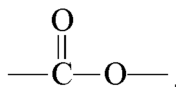
Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento tiene por objeto incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" tiene por objeto incluir todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

Como se indica, determinadas realizaciones de la presente invención se refieren a composiciones que comprenden: a) un polímero terminado en tiol; y b) un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre. Como se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros y tanto a homopolímeros como copolímeros. Como se usa en el presente documento, "tiol" se refiere a un grupo mercaptano, es decir, un grupo "SH". Un "polímero terminado en tiol" se refiere a un polímero que comprende uno o más grupos terminales tiol que son reactivos con otros grupos funcionales.

40

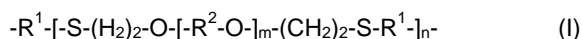
En determinadas realizaciones, las composiciones están sustancialmente, o, en algún caso, completamente libres de cualquier componente que comprenda enlaces éster. Como se usa en el presente documento, la expresión "sustancialmente libre" significa que la composición incluye enlaces éster, en todo caso, como impureza de menor importancia. Cualquier enlace éster de menor importancia está presente en una cantidad de menor importancia de manera que no afecta a las propiedades de las composiciones o selladores de la presente invención. Como se usa en el presente documento, "enlace éster" se refiere a un enlace

45

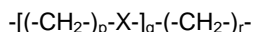


En determinadas realizaciones, el polímero terminado en tiol comprende enlaces que contienen azufre en la cadena principal polimérica, tal como es el caso, por ejemplo, con polímeros de polisulfuro y polímeros de politioéter. Como se usa en el presente documento, el término "polisulfuro" se refiere a cualquier compuesto que comprenda un enlace azufre-azufre (-SS-). Como se usa en el presente documento, el término "politioéter" se refiere a compuestos que comprenden al menos dos enlaces tioéter, es decir, enlaces "-C-S-C-". Los polímeros terminados en tiol que comprenden azufre en la cadena principal polimérica y los métodos para su producción y que son adecuados para su uso en las composiciones de la presente invención incluyen, por ejemplo, los descritos en la Patente de los EE.UU. N.º 4.366.307 en la col. 3, línea 7 hasta la col. 9, línea 51 y la Patente de los EE.UU. N.º 6.172.179 en la columna 5, línea 42 a la columna 12, línea 7. En determinadas realizaciones, por tanto, el polímero terminado en tiol comprende un politioéter que incluye una estructura que tiene la fórmula (I):

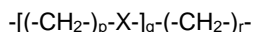
60



en la que: (1) cada R<sup>1</sup> representa independientemente un grupo n-alquileo C<sub>2-6</sub>, alquileo ramificado C<sub>2-6</sub>, cicloalquileo C<sub>6-8</sub> o alquilocicloalquileo C<sub>6-10</sub>,

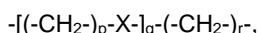


5  
o



10 en el que al menos una unidad -CH<sub>2</sub>- está sustituida con un grupo metilo, en la que (i) cada X se selecciona independientemente entre O, S y -NR<sup>6</sup>-, en el que R<sup>6</sup> representa H o metilo; (ii) p es un número entero que tiene un valor que varía entre 2 y 6; (iii) q es un número entero que tiene un valor que varía de 0 a 5; y (iv) r es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 10; (2) cada R<sup>2</sup> representa independientemente un grupo n-alquileo C<sub>2-6</sub>, alquileo ramificado C<sub>2-6</sub>, cicloalquileo C<sub>6-8</sub> o alquilocicloalquileo C<sub>6-10</sub>, o

15

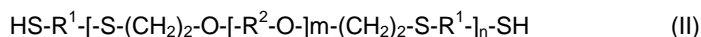


en el que (i) cada X se selecciona independientemente entre O, S y -NR<sup>6</sup>-, en el que R<sup>6</sup> representa H o metilo; (ii) p es un número entero que tiene un valor que varía entre 2 y 6; (iii) q es un número entero que tiene un valor que varía de 0 a 5; y (iv) r es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 10; (3) m es un número racional de 0 a 10; y (4) n es un número entero que tiene un valor que varía entre 1 y 60. Dichos politioéteres y métodos para su producción se describen en la Patente de los EE.UU. N.º 6.172.179.

20

Más en particular, en determinadas realizaciones, el polímero terminado en tiol tiene una estructura de acuerdo con la fórmula (II):

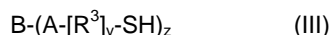
25



en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, m y n son como se ha descrito anteriormente con respecto a la fórmula (I).

30

En determinadas realizaciones, el polímero terminado en tiol está polifuncionalizado. Como resultado, en determinadas realizaciones, el polímero terminado en tiol tiene una estructura de acuerdo con la fórmula (III):



35

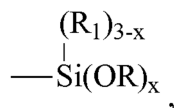
en la que: (1) A representa una estructura de acuerdo con la fórmula (I); (2) y es 0 o 1; (3) R<sup>3</sup> representa un enlace sencillo cuando y = 0 y -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-[O-R<sup>2</sup>]- cuando y = 1; (4) z es un número entero de 3 a 6; y (5) B representa un resto z-valente de un agente polifuncional.

Se desvelan métodos adecuados para fabricar dichos polímeros de politioéter polifuncionalizados, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. N.º 6.172.179 en la columna 7, línea 48 a la columna 12, línea 7.

40

Como se ha indicado anteriormente, las composiciones de la presente invención comprenden un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre. Como se usa en el presente documento, la expresión "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, tales como un doble enlace carbono-carbono (C=C); y (iii) al menos un grupo silano

45

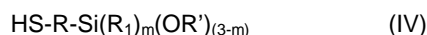


50

en el que R y R<sub>1</sub> representan cada uno independientemente un grupo orgánico y x es 1, 2 o 3).

En determinadas realizaciones, el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que es adecuado para su uso en las composiciones de la presente invención, comprende a su vez el producto de reacción de reactivos que comprenden: (i) un mercaptosilano y (ii) un polieno. Como se usa en el presente documento, la expresión "mercaptosilano" se refiere a un compuesto molecular que comprende, dentro de la molécula, (i) al menos un grupo mercapto (-SH) y (ii) al menos un grupo silano (definido anteriormente). Los mercaptosilanos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos que tienen una estructura de acuerdo con la fórmula (IV):

60



en la que: (i) R es un grupo orgánico divalente; (ii) R' es hidrógeno o un grupo alquilo; (iii) R<sub>1</sub> es hidrógeno o un

grupo alquilo; y (iv) m es un número entero de 0 a 2.

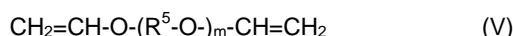
Los ejemplos específicos de mercaptosilanos, que son adecuados para su uso en la preparación de los silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre adecuados para su uso en la presente invención, incluyen, sin limitación,  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltriethoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropilmetildimetoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropilmetildietoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptometiltriethoxisilano y similares, incluyendo combinaciones de los mismos.

Como se usa en el presente documento, el término "polieno" se refiere a un compuesto que contiene al menos dos dobles enlaces carbono-carbono (C=C). En determinadas realizaciones, el polieno utilizado para preparar los silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre adecuados para su uso en la presente invención comprende un trieno, que se refiere a un compuesto que contiene tres dobles enlaces carbono-carbono, tal como es el caso de los compuestos trialílicos, que son compuestos que comprenden tres grupos alilo (C=C-C) y que incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC) e isocianurato de trialilo (TAIC), incluyendo combinaciones de los mismos.

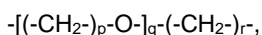
Los ejemplos del presente documento ilustran un método adecuado para producir los silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre adecuados para su uso en la presente invención. En determinadas realizaciones, el polieno comprende un trieno, tal como uno o más de los compuestos trialílicos anteriores, y el mercaptosilano y el trieno se hacen reaccionar juntos en cantidades relativas de manera que el producto de reacción resultante en teoría comprende un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados por molécula.

Además, en determinadas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden adicionalmente un polieno además del polieno utilizado para preparar el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre descrito anteriormente. Los polienos adecuados incluyen, sin limitación, polivinil éteres y compuestos polialílicos, tales como cualquiera de los descritos anteriormente en relación con la preparación del silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, incluyendo los compuestos trialílicos descritos anteriormente. En algunos casos, sin embargo, dichos polienos comprenden un dieno. Como se usa en el presente documento, el término "dieno" se refiere a un compuesto que tiene dos dobles enlaces carbono-carbono. Los dienos de ejemplo no limitantes incluyen pentadieno, hexadieno, heptadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, undecadieno, dodecadieno, tridecadieno, tetradecadieno, pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, heneicosadieno, docosadieno, tricosadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno, octacosadieno, nonacosadieno, triacontadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno, 1,13-tetradecadieno y polibutadienos de bajo peso molecular ( $P_m$ ) inferior a 1000 g/mol). Los dienos cíclicos de ejemplo no limitantes incluyen ciclopentadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etiliden norborneno, divinilbenceno, dicitropentadieno o un anillo superior que contiene diolefinas con o sin sustituyentes en diversas posiciones del anillo.

Sin embargo, en determinadas realizaciones, el dieno comprende un compuesto representado por la fórmula (V):



en la que  $\text{R}^5$  en la fórmula (V) es un grupo n-alquileo  $\text{C}_{2-6}$ , un grupo alquileo ramificado  $\text{C}_{2-6}$ , un grupo cicloalquileo  $\text{C}_{6-8}$  o un grupo alquilocicloalquileo  $\text{C}_{6-10}$ , o



donde p es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 6, q es un número entero que tiene un valor que varía de 1 a 5 y r es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 10.

Los materiales de la fórmula (V) son divinil éteres. Los divinil éteres adecuados incluyen aquellos compuestos que tienen al menos un grupo oxialquileo, tal como de 1 a 4 grupos oxialquileo, es decir, aquellos compuestos en los que m en la fórmula (V) es un número entero de 1 a 4. En algunos casos, m en la fórmula (V) es un número entero de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de divinil éter disponibles en el mercado en la presente invención. Dichas mezclas se caracterizan por un valor promedio no integral para el número de unidades de oxialquileo por molécula. Por tanto, m en la fórmula (V) también puede tomar valores de números racionales entre 0 y 10,0, tal como entre 1,0 y 10,0, entre 1,0 y 4,0 o entre 2,0 y 4,0.

Los monómeros de divinil éter adecuados para su uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R en la fórmula (V) es etileno y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R en la fórmula (V) es butileno y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R en la fórmula (V) es hexileno y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R en la fórmula (V) es etileno y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R en la fórmula (V) es etileno y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R en la fórmula (V) es etileno y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter y mezclas de los mismos. En algunos casos, pueden usarse monómeros de trivinil éter, tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como pentaeritrol tetraeritrol éter; y mezclas de dos o más de dichos monómeros de polivinil éter. El material de polivinil éter puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

Los divinil éteres útiles en los que R en la fórmula (V) es alquileo ramificados C<sub>2-6</sub> pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto polihidroxiado con acetileno. Los compuestos de ejemplo de este tipo incluyen compuestos en los que R en la fórmula (V) es un grupo metileno sustituido con alquilo tal como -CH(CH<sub>3</sub>)- (por ejemplo, mezclas de "PLURIOL®" tales como PLURIOL®E-200 divinil éter (BASF Corp. de Parsippany, N.J.), para el que R en la fórmula (V) es etileno y m es 3,8) o un etileno sustituido con alquilo (por ejemplo, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)- tal como mezclas poliméricas de "DPE" incluyendo DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products of Wayne, N.J.)).

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

Si se desea, pueden usarse dos o más monómeros de divinil éter de fórmula (V).

Los ejemplos del presente documento describen métodos y condiciones adecuados para preparar las composiciones de la presente invención.

Determinadas realizaciones de la presente invención se refieren a productos, tales como selladores aeroespaciales, que comprenden un polímero que es el producto de reacción de reactivos que comprenden: (a) un polímero terminado en tiol, tal como cualquiera de los descritos anteriormente; y (b) un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, tal como se ha descrito anteriormente. Dichos polímeros pueden fabricarse en cualquier condición deseada adecuada para provocar la reacción de los grupos tiol del polímero terminado en tiol con los grupos etilénicamente insaturados del silano etilénicamente insaturado que contiene azufre y, si está presente, cualquier polieno adicional, tal como, por ejemplo, cualquiera de los divinil éteres descritos anteriormente. Una reacción de tiol-eno de este tipo puede ser catalizada por un catalizador de radicales libres, tal como compuestos azo y peróxidos orgánicos.

En algunas realizaciones de la presente invención, sin embargo, la reacción de tiol-eno descrita anteriormente, que forma los polímeros de la presente invención, se efectúa irradiando una composición de la presente invención con radiación actínica. Como se usa en el presente documento, la "radiación actínica" abarca la radiación de haz de electrones (HE), la radiación ultravioleta (UV) y la luz visible. En muchos casos, la reacción de tiol-eno se efectúa irradiando la composición con luz UV y, en dichos casos, las composiciones de la presente invención con frecuencia comprenden adicionalmente un fotoiniciador. Además, en muchos casos, dichas composiciones comprenden adicionalmente un polieno además del polieno utilizado para preparar el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, tal como uno o más de los compuestos trialílicos y/o polivinil éteres descritos anteriormente. Además, en determinadas realizaciones, dichas composiciones son composiciones de "un solo componente", que se refieren a composiciones estables en el almacenamiento en las que todos los componentes de la composición se almacenan juntos en un solo recipiente. Como resultado, determinadas realizaciones de la presente invención se refieren a dichas composiciones. En otras realizaciones, las composiciones son composiciones de "dos componentes" en las que el polímero terminado en tiol y el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre se almacenan por separado y después se combinan juntos en el momento de su uso o cerca de este momento.

En algunas realizaciones, dicha irradiación con luz ultravioleta se realiza junto con la fabricación de un sellador curado sobre un sustrato. Como tales, determinadas realizaciones de la presente invención se refieren a productos, tales como selladores curados (incluyendo los selladores aeroespaciales) que comprenden los polímeros de la presente invención, que en ocasiones se realizan en relación con un método de fabricación de un sellador curado sobre un sustrato que comprende: (a) depositar una composición selladora no curada sobre un sustrato; y (b) exponer la composición selladora no curada a radiación actínica para proporcionar un sellador curado que comprenda un polímero de la presente invención, en el que la composición selladora no curada comprende: (i) un polímero terminado en tiol, tal como cualquiera de los descritos anteriormente; y (ii) un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre como se ha descrito anteriormente. En muchos casos, dichas composiciones comprenden adicionalmente un fotoiniciador y/o un polieno además del polieno utilizado para preparar el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, tal como uno o más de los compuestos trialílicos y/o polivinil éteres descritos anteriormente, así como otros componentes normalmente utilizados en aplicaciones de selladores aeroespaciales, tales como cargas y similares.

Las composiciones de la presente invención con frecuencia contendrán una cantidad equivalente esencialmente estequiométrica de grupos tiol con respecto a grupos "eno" con el fin de obtener un sellador curado tras la exposición de la composición a radiación actínica. Como se usa en el presente documento, "equivalente esencialmente estequiométrico" significa que las cantidades de grupos tiol y grupos "eno" presentes en las composiciones difieren en no más del 10 % entre sí, en algunos casos, no más del 5 % o, en algunos casos, no más del 1 % o no más del 0,1 %. En algunos casos, las cantidades de grupos tiol y grupos "eno" presentes en la composición son iguales. Además, como se apreciará, la fuente de los grupos "eno" en las composiciones de la presente invención incluye el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, así como cualquier polieno adicional incluido en la composición (además del polieno utilizado para preparar el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre). En determinadas realizaciones, el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre descrito anteriormente está presente en una cantidad de manera que del 0,1 al 30, tal como del 1 al 30, o, en algunos casos, del 10 al 25 por ciento del número total de grupos etilénicamente insaturados presentes en la

composición es parte de una molécula de silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, basada en el número de grupos etilénicamente insaturados en la composición.

5 Como se indica, en determinadas realizaciones, en particular cuando los selladores curados de la presente invención se han de formar mediante la exposición de la composición descrita anteriormente a la radiación UV, las composiciones también comprenden un fotoiniciador. Como apreciarán los expertos en la materia, un fotoiniciador absorbe la radiación ultravioleta y la transforma en un radical que inicia la polimerización. Los fotoiniciadores se clasifican en dos grupos principales en función de un modo de acción, uno o ambos de los cuales pueden usarse en las composiciones de la presente invención. Los fotoiniciadores de tipo de escisión incluyen acetofenonas,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas, benzoína éteres, oximas de benzoilo, óxidos de acilfosfina y óxidos de bisacilfosfina y mezclas de los mismos. Los fotoiniciadores de tipo abstracción incluyen benzofenona, cetona de Michler, tioxantona, antraquinona, canforquinona, fluorona, cetocumarina y mezclas de los mismos.

15 Los ejemplos específicos no limitantes de fotoiniciadores que pueden usarse en las composiciones curables de la presente invención incluyen bencilo, benzoína, benzoína metil éter, benzoína isobutil éter, benzofenol, acetofenona, benzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)benzofenona, dietoxiacetofenona, fluoronas, por ejemplo, la serie H-Nu de iniciadores disponible en Spectra Group Ltd., 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, 2-isopropiltioxantona,  $\alpha$ -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)fenil fosfina, 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 mezclas de los mismos.

25 En determinadas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden del 0,01 hasta el 15 por ciento en peso de fotoiniciador o, en algunas realizaciones, del 0,01 hasta el 10 por ciento en peso, o, en otras realizaciones, del 0,01 hasta el 5 por ciento en peso de fotoiniciador basado en el peso total de la composición.

30 Las cargas útiles en determinadas realizaciones de las composiciones de la presente invención incluyen aquellas habitualmente utilizadas en la técnica, incluyendo cargas inorgánicas convencionales, tales como sílice pirógena, carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y negro de carbono, así como cargas ligeras. Las cargas que son sustancialmente transparentes a la radiación ultravioleta, tales como la sílice ahumada, pueden ser particularmente útiles en algunas realizaciones. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la Patente de los EE.UU. N.º 6.525.168 en la columna 4, líneas 23-55 y las descritas en la Publicación de Solicitud de Patente de los EE.UU. N.º US 2010-0041839 A1 en [0016] a [0052].

40 En algunas realizaciones, las composiciones de la presente invención incluyen una carga fotoactiva. Como se usa en el presente documento, la expresión "carga fotoactiva" se refiere a una carga que comprende un material que es fotoexcitable tras la exposición a, y la absorción de, radiación ultravioleta y/o visible. Un material fotoactivo es un material que, cuando se expone a la luz que tiene una energía más alta que la brecha de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia del cristal, provoca la excitación de los electrones en la banda de valencia para producir un electrón de conducción, creando de este modo un agujero detrás en la banda de valencia particular. Las cargas fotoactivas de ejemplo, pero no limitantes, adecuadas para su uso en determinadas composiciones que se describen 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 la brookita, anatasa y/o formas cristalinas de rutilo de dióxido de titanio) y mezclas de los mismos.

50 En determinadas realizaciones, las composiciones incluyen del 5 al 60 por ciento en peso de la carga o combinación de cargas, tal como del 10 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, siempre que la presencia de dichas cargas en dichas cantidades no provoque un efecto perjudicial importante en el rendimiento de la composición.

55 Además de los ingredientes anteriores, determinadas composiciones de la invención pueden incluir opcionalmente uno o más de los siguientes: colorantes (incluyendo colorantes fotoactivos), tixótopos, retardantes, disolventes y agentes de enmascaramiento, entre otros componentes.

60 Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que transmita color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante puede añadirse al recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas individuales, dispersiones, soluciones y/o escamas. Puede usarse un solo colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los recubrimientos de la presente invención.

65 Los colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los utilizados en la industria de la pintura y/o los enumerados en la Asociación de Fabricantes de Color Seco (DCMA, por sus siglas en inglés), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que sea insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico

y puede estar aglomerado o no aglomerado. Se pueden incorporar colorantes en los recubrimientos mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la materia.

- 5 Los pigmentos y/o composiciones de pigmentos de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmento en bruto de carbazol dioxazina, azo, monoazo, diazo, naftol AS, tipo de sal (escamas), bencimidazolona, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perilina, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antipirimidina, flavantrona, pirantrona, anantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrol pirrol ("rojo de DPPBO"), dióxido de titanio, negro de carbono y mezclas de los mismos. Las expresiones "pigmento" y "carga coloreada" pueden usarse indistintamente.

Los colorantes de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, aquellos que tienen una base acuosa y/o de disolvente, tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perilenina y quinacridona.

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

- 20 Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión incluyendo, pero no limitada a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersos y/o partículas de colorantes que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula inferior a 150 nm, tal como inferior a 70 nm o inferior a 25 30 nm. Las nanopartículas pueden producirse moliendo material orgánico o pigmentos inorgánicos con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm. Se identifican dispersiones de nanopartículas de ejemplo y métodos para fabricarlas en la Patente de los EE.UU. N.º 6.875.800 B2. También pueden producirse dispersiones de nanopartículas mediante cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de nanopartículas dentro del recubrimiento, puede usarse una dispersión de nanopartículas recubiertas con resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas recubiertas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" individuales que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la nanopartícula. Se identifican dispersiones de ejemplo de nanopartículas recubiertas con resina y métodos para fabricarlas en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos 2005-0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, la Solicitud Provisional de los EE.UU. N.º 60/482-167 presentada el 24 de junio de 2003 y la Solicitud de Patente de los Estados Unidos N.º de serie 11/337.062, presentada el 20 de enero de 2006.

- Las composiciones de efectos especiales de ejemplo que pueden usarse en las composiciones de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del recubrimiento cambie cuando el recubrimiento se ve desde diferentes ángulos. Se identifican composiciones de efecto de color de ejemplo en la patente de los EE.UU. N.º 6.894.086. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia es resultado un diferencial de índice de refracción dentro del material y no debido al diferencial de índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

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

- Los colorantes fotoactivos, que proporcionan efectos de cambio de color fotoinducidos reversibles o permanentes, también son adecuados para su uso en las composiciones que se describen en el presente documento. Los colorantes fotoactivos adecuados están disponibles en el mercado de Spectra Group Limited, Inc., Millbury, Ohio.

- Los tixótopos, por ejemplo, sílice, se usan con frecuencia en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

- Los retardantes, tales como el ácido esteárico, asimismo se usan con frecuencia en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Los agentes de enmascaramiento, tales como la fragancia de pino u otras esencias, que son útiles para cubrir cualquier olor de bajo nivel de la composición, con



frecuencia están presentes en una cantidad del 0,1 al 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

5 En determinadas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden un plastificante que, en al menos algunos casos, puede permitir que la composición incluya polímeros que tengan una  $T_v$  más alta de lo que habitualmente sería útil en un sellador aeroespacial. Es decir, el uso de un plastificante puede reducir eficazmente la  $T_v$  de la composición y de este modo aumentar la flexibilidad a baja temperatura de la composición curada más allá de lo que se esperaría sobre la base de la  $T_v$  del polímero solo. Los plastificantes que son útiles en determinadas realizaciones de las composiciones de la presente invención incluyen, por ejemplo, ésteres de ftalato, parafinas cloradas y terfenilos hidrogenados. El plastificante o combinación de plastificantes con frecuencia constituye del 1 al 10 por ciento en peso, tal como del 1 al 10 por ciento en peso de la composición. En determinadas realizaciones, dependiendo de la naturaleza y la cantidad del plastificante o plastificantes utilizados en la composición, pueden usarse polímeros de la invención que tengan valores de  $T_v$  de hasta  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , tales como de hasta  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .

15 En determinadas realizaciones, las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol isopropílico, en una cantidad que varía, por ejemplo, del 0 al 15 por ciento en peso sobre la base del peso total de la composición, tal como como menos del 15 por ciento en peso y, en algunos casos, menos del 10 por ciento en peso. Sin embargo, en determinadas realizaciones, las composiciones de la presente invención están sustancialmente libres o, en algunos casos, están completamente libres de cualquier disolvente, tal como un disolvente orgánico o un disolvente acuoso, es decir, agua. Dicho de otra manera, en determinadas realizaciones, las composiciones de la presente invención son sustancialmente sólidas al 100 %.

25 En determinadas realizaciones, el polímero de la presente invención está presente en el sellador curado de la presente invención en una cantidad de al menos el 30 por ciento en peso, tal como al menos el 40 por ciento en peso, o, en algunos casos, al menos el 45 por ciento en peso, sobre la base del peso total del sellador. En determinadas realizaciones, el polímero de la presente invención está presente en el sellador curado de la presente invención en una cantidad de no más del 99 por ciento en peso, tal como no más del 95 por ciento en peso, o, en algunos casos, no más del 90 porcentaje en peso, basado en el peso total del sellador.

30 En determinadas realizaciones, los selladores de la presente invención tienen una  $T_v$  cuando se curan de no más de  $-55\text{ }^\circ\text{C}$ , tal como de no más de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , o, en algunos casos, de no más de  $-65\text{ }^\circ\text{C}$ .

35 Puede emplearse radiación ultravioleta de cualquier fuente adecuada que emita luz ultravioleta que tenga una longitud de onda que varíe, por ejemplo, de 180 a 400 nanómetros, para iniciar la reacción de tiol-eno descrita anteriormente y formar de este modo los polímeros y selladores curados de la presente invención. Las fuentes adecuadas de luz ultravioleta se conocen en general 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 de remolino y diodos emisores de luz ultravioleta. Determinadas realizaciones de las composiciones de la invención pueden presentar un excelente grado de curado al aire a una exposición de energía relativamente baja en luz ultravioleta.

45 De hecho, se ha descubierto, sorprendentemente, que en algunos casos puede conseguirse el curado por UV de las composiciones de la presente invención a profundidades de hasta 5,08 cm (2 pulgadas) o más. Esto significa que los selladores curados que tienen un grosor de 5,08 cm (2 pulgadas) o más y que tienen las propiedades de sellado deseables que se describen en el presente documento, pueden conseguirse mediante la exposición de las composiciones que se describen en el presente documento a radiación actínica, tal como radiación ultravioleta, en aire a una exposición de energía relativamente baja.

50 Como se indica, determinadas realizaciones de la presente invención se refieren a composiciones, tales como composiciones selladoras, de recubrimiento y/o de encapsulación eléctrica que incluyen uno o más de los polímeros descritos anteriormente. Como se usa en el presente documento, la expresión "composición selladora" se refiere a una composición que es capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir las condiciones atmosféricas, tales como la humedad y la temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, tales como el agua, el combustible y otros líquidos y gases. En determinadas realizaciones, las composiciones selladoras de la presente invención son útiles, por ejemplo, como selladores y recubrimientos aeroespaciales para depósitos de combustible. En determinadas realizaciones, los selladores curados comprenden un polímero como se ha descrito anteriormente en combinación con otros componentes, tales como las cargas y otros aditivos descritos anteriormente.

60 Las composiciones de la presente invención pueden depositarse sobre cualquiera de diversos sustratos. Los sustratos comunes pueden incluir titanio, acero inoxidable, aluminio, formas anodizadas, imprimadas, orgánicas recubiertas y cromadas de los mismos, epoxi, uretano, grafito, material compuesto de fibra de vidrio, KEVLAR®, acrílicos y policarbonatos.

65 Las composiciones de la presente invención pueden depositarse sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior, tal como una capa de imprimación o un sellador aplicado anteriormente.

En determinadas realizaciones, los selladores de la presente invención son resistentes al combustible. Como se usa en el presente documento, la expresión "resistente al combustible" significa que un producto, tal como un sellador, tiene un porcentaje de aumento de volumen no superior al 40 %, en algunos casos no superior al 25 %, en algunos casos no superior al 20 %. en otros casos más, no superior al 10 %, después de la inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y una presión ambiental en combustible de referencia de chorro (CRC) de Tipo I de acuerdo con métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 o la norma AMS 3269. El combustible de referencia de chorro CRC de Tipo I, como se emplea en el presente documento para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (véase la norma AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989), §3.1.1 y posterior, disponible de la SAE (Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa.):

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

En determinadas realizaciones, los productos de la presente invención, tales como un sellador, tienen un alargamiento de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 1,7 MPa (250 psi) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 7.7.

En determinadas realizaciones, el producto curado de la presente invención, tal como los selladores, que tienen una resistencia al desgarro de al menos 17,96 kg/m (25 libras por pulgada lineal) (pli) o más cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM D624 Die C.

Como debe ser evidente a partir de la descripción anterior, la presente invención también se refiere a métodos para sellar una abertura utilizando una composición de la presente invención. Estos métodos comprenden (a) aplicar una composición de la presente invención a una superficie para sellar la abertura; y (b) curar la composición, por ejemplo, exponiendo la composición a radiación actínica. Como también se apreciará, la presente invención también se refiere a vehículos aeroespaciales que comprenden al menos un polímero de la presente invención.

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

### Ejemplos

#### **Ejemplo 1: Síntesis de polímero de politioéter**

Se preparó una resina de la manera descrita en el Ejemplo 1 de la Patente de los EE.UU. N.º 6.232.401. El polímero (funcionalidad teórica: 2,2) tenía un peso equivalente de mercaptano de 1640 y una viscosidad de 70 poise.

#### **Ejemplo 2: Síntesis de polímero de politioéter**

Se cargaron cianurato de trialilo (36,67 g, 0,15 moles) y dimercaptodioxaoctano (DMDO) (449,47 g, 2,47 moles) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 4 litros. El matraz estaba equipado con un agitador, un adaptador de paso de gas y un termómetro. Se inició la agitación. El matraz se lavó abundantemente con nitrógeno seco, se añadió una solución de hidróxido de potasio (0,012 g; concentración: 50 %) y la mezcla de reacción se calentó a 76 °C. Se introdujo una solución de iniciador de radicales Vazo-67 (0,32 g) en dietilenglicol divinil éter (316,44 g, 2,00 moles) en la mezcla de reacción durante un período de 2 horas durante el cual se mantuvo una temperatura de 66-76 °C. Después de completar la adición del divinil éter, la temperatura de la mezcla de reacción aumentó a 84 °C. La mezcla de reacción se enfrió a 74 °C y se añadieron nueve porciones de Vazo-67 (~0,151 g cada una) a un intervalo de 1 hora mientras la temperatura se mantuvo a 74-77 °C. La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 2 horas, se enfrió a 80 °C y se evacuó a 68-80 °C/5-7 mmHg durante 1,75 horas. El polímero resultante (funcionalidad teórica: 2,8) tenía un peso equivalente de mercaptano de 1566 y una viscosidad de 140 poise.

#### **Ejemplo 3: Síntesis de silano etilénicamente insaturado que contiene azufre**

En un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1 litro equipado con agitador, entrada de nitrógeno y sonda térmica, se añadieron TAC (121,00 g, 0,49 moles) y  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano (Silquest® 189, 95,25 g, 0,49 mol) a temperatura ambiente (25 °C, 77 °F). Tras la adición, hubo una pequeña exotermia a 40 °C (104 °F). La reacción se calentó lentamente a 70 °C (158 °F). Una vez que la temperatura alcanzó los 70 °C (158 °F), se añadió Vazo-67 (0,026 g, 0,012 % en peso) y la reacción se controló mediante titulación de mercaptano (la titulación de mercaptano que indicó un equivalente de mercaptano superior a 50.000 marcó el final de la reacción). A un equivalente de mercaptano a 6100, se le añadió Vazo 67 (0,042 g, 0,019 %) en peso y la reacción se dejó agitar a 70 °C (158 °F) mientras se controlaba. A un equivalente de mercaptano de 16.335, se le añadió Vazo-67 (0,036 g, 1,7 %). A un equivalente de mercaptano de 39.942 se le 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 4: Polímero de politioéter de curado con mezcla de DVE/aducto**

La reacción de curado se realizó en un recipiente de plástico de 300 g con tapa. El polímero del Ejemplo 1 (120 g, 0,07 moles equivalentes), DVE (4,28 g, 0,05 moles equivalentes) y el aducto descrito en el Ejemplo 3 (4,03 g, 0,02 moles equivalentes) se añadieron al recipiente de 300 g. El recipiente se colocó en un mezclador de velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. El recipiente se abrió y se añadió Irgacure® 2022 (un fotoiniciador de bis acil fosfina/ $\alpha$ -hidroxicetona de BASF, 0,641 g, 0,5 % en peso) y el recipiente se colocó nuevamente en el mezclador de velocidad y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa metálica circular (12,7 cm (5 pulgadas) de diámetro) (pretratada con Valspar Mold Release 225) y se colocó bajo luz UV durante 15 segundos, después de lo cual el polímero parecía haberse curado. El curado se consiguió usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que producía longitudes de onda de UV que variaban de 200 nm a 450 nm. Se aplicó a la composición polimérica una dosis total de energía UV de 3,103 J/cm<sup>2</sup>, medida por un disco de energía UV, disponible de EIT, Inc. de Sterling, VA. Se obtuvieron hasta 5,08 cm (2 pulgadas) de sellador curado. El polímero se dejó a temperatura ambiente durante 4 días para garantizar que se había curado completamente. La dureza del polímero, medida mediante un durómetro fue de 31 Shore A. El polímero se cortó en siete huesos de perro de 1,27 cm (½ pulgada) con un calibre de resistencia a la tracción. La tensión y el estiramiento en seco se midieron para tres de las muestras de ensayo. Los resultados (un promedio de los tres) son los siguientes: 1,9 MPa (282 psi) (tracción) y 421 % (alargamiento). Se colocaron dos de los huesos de perro de 1,27 cm (½ pulgada) en un frasco de vidrio, con una tapa y se cubrieron con combustible de referencia de chorro (CRC de Tipo I) y se colocaron en un baño de agua a 140 °F (60 °C) durante 7 días. Los resultados (un promedio de los dos) fueron los siguientes: 0,97 Mpa (141 psi) (tensión), 78 % (alargamiento). Se colocaron dos de los huesos de perro de 1,27 cm (½ pulgada) en un frasco de vidrio, con tapa, se cubrieron con agua corriente y se colocaron en un horno a 200 °F (93 °C) durante 2 días. Los resultados (un promedio de dos) fueron los siguientes: 36 Shore A (dureza), 0,92 MPa (134 psi) (resistencia a la tracción) y 50 % (alargamiento). Los datos de resistencia a la tracción y alargamiento se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 412 y los datos de dureza se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 2240.

Una porción de la composición polimérica se extendió sobre un panel de aluminio recubierto de 7,62 cm x 15,24 cm (3"x6") AMS-C-27725 y se curó de acuerdo con el método de curado descrito anteriormente. Se obtuvo una película polimérica curada de aproximadamente 3,17 mm (1/8") de espesor. La película se cortó adicionalmente en dos tiras de 2,54 cm (una pulgada) y las tiras se retiraron en ángulos de 180 grados con las manos. El porcentaje de adhesión al sustrato se registró y los resultados se mostraron en la Tabla 3.

**Ejemplo 5: Polímero de politioéter de curado con mezcla de DVE/aducto**

La reacción de curado se realizó en un recipiente de plástico de 300 g con tapa. El polímero descrito en el Ejemplo 1 (120,00g, 0,073 moles equivalentes), DEG-DVE (5,20 g, 0,066 moles equivalentes) y el aducto descrito en el Ejemplo 3 (1,60 g, 0,007 moles equivalentes) se añadieron al contenedor de 300 g. El recipiente se colocó en un mezclador de velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. El contenedor se abrió y se añadió Irgacure® 2022 (0,63 g, 0,5 % en peso) y el contenedor se colocó en el mezclador de velocidad nuevamente y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa de metal circular (12,7 cm (5 pulgadas) de diámetro) (pretratada con Valspar Mold Release 225) y se colocó bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero parecía haberse curado. El curado se consiguió usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que producía longitudes de onda de UV que variaban de 200 nm a 450 nm. Se aplicó a la composición polimérica una dosis total de energía UV de 3,103 J/cm<sup>2</sup>, medida por un disco de energía UV, disponible de EIT, Inc. de Sterling, VA. Se obtuvieron hasta 5,08 cm (2 pulgadas) de sellador curado. El polímero se dejó a temperatura ambiente durante 4 días para garantizar que se había curado completamente. La dureza del polímero, medida mediante un durómetro fue de 30 Shore A. El polímero se cortó en siete huesos de perro de 1,27 cm (½ pulgada) con un calibre de resistencia a la tracción. La tensión y el estiramiento en seco se midieron para tres de las muestras de ensayo. Los resultados (un promedio de los tres) son los siguientes: 1,7 MPa (251 psi) (resistencia a la tracción) y 559 % (alargamiento). Se colocaron dos de los huesos de perro de 1,27 cm (½ pulgada) en un frasco de vidrio, con una tapa y se cubrieron con combustible de referencia de chorro (CRC de Tipo I) y se colocaron en un baño de agua a 140 °F (60 °C) durante 7 días. Los resultados (un promedio de los dos) fueron los siguientes: 1,4 Mpa (202 psi) (tensión), 351 % (alargamiento). Se colocaron dos de los huesos de perro de 1,27 cm (½ pulgada) en un frasco de vidrio, con tapa, se cubrieron con agua corriente y se colocaron en un horno a 200 °F (93 °C) durante 2 días. Los resultados (un promedio de dos) fueron los siguientes: 25 Shore A (dureza), 1,4 MPa (204 psi) (resistencia a la tracción) y 274 % (alargamiento). Los datos de resistencia a la tracción y alargamiento se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 412 y los datos de dureza se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 2240.

Una porción de la composición polimérica se extendió sobre un panel de aluminio recubierto MIL-C-27725 de 3"x6" (7,62 cm x 15,24 cm) y se curó de acuerdo con el método de curado descrito anteriormente. Se obtuvo una película polimérica curada de aproximadamente 1/8" (3,17 mm) de espesor. La película se cortó adicionalmente en dos tiras de 2,54 cm (una pulgada) y las tiras se retiraron en ángulos de 180 grados con las manos. El porcentaje de adhesión al sustrato se registró y los resultados se mostraron en la Tabla 3.

**Ejemplo 6: Composición selladora con aducto**

Se preparó una composición selladora mezclando el polímero descrito en el Ejemplo 1 y el aducto preparado de acuerdo con el Ejemplo 3 con trietilenglicol divinil éter (TEGDVE) y otros ingredientes descritos en la Tabla 1.

5

**Tabla 1**

Componente	Peso de carga, gramos
Polímero del Ejemplo 1	300,00
TEG-DVE	12,84
Aducto del Ejemplo 3	4,02
Carbonato de calcio	9,39
IRGACURE© 2022	1,62

Todos los ingredientes descritos en la Tabla 1 se mezclaron íntimamente. Una porción de la composición selladora se vertió en un vaso de papel de 5,08 cm (2") de diámetro y se curó durante 15 segundos usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV de 200 nm a 450 nm. Se aplicó una dosis total de 3,103 J/cm<sup>2</sup> de energía UV a la composición selladora, medida mediante un disco de energía UV, disponible de EIT, Inc. de Sterling, VA. Se obtuvieron hasta 3,81 cm (1,5 pulgadas) de sellador curado.

10

Una porción de la composición polimérica se extendió sobre un panel de aluminio recubierto de 7,62 cm x 15,24 cm (3"x6") AMS-C-27725 y se curó de acuerdo con el método de curado descrito anteriormente. Se obtuvo una película polimérica curada de aproximadamente 3,17 mm (1/8") de espesor. La película se cortó adicionalmente en dos tiras de 2,54 cm (una pulgada) y las tiras se retiraron en ángulos de 180 grados con las manos. El porcentaje de adhesión al sustrato se registró y los resultados se mostraron en la Tabla 3.

15

20

**Ejemplo comparativo 7: Polímero de polioéter de curado sin aducto**

La reacción de curado se realizó en un recipiente de plástico de 100 g con tapa. El polímero descrito en el Ejemplo 1 (50,00 g, 0,03 moles equivalentes) y dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (2,40 g, 0,03 moles equivalentes) se añadieron al recipiente de 100 g. El recipiente se colocó en un mezclador de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. El contenedor se abrió y se añadió Irgacure® 2022 (0,540 g, 1 % en peso) y el contenedor se cerró y se colocó en el mezclador de velocidad nuevamente y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa de metal circular (12,7 cm (5 pulgadas) de diámetro) (pretratada con Valspar Mold Release 225) y se colocó bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se consiguió usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que producía longitudes de onda de UV que variaban de 200 nm a 450 nm. Se aplicó a la composición polimérica una dosis total de 3,103 J/cm<sup>2</sup> de energía UV, medida mediante un disco de energía UV, disponible de EIT, Inc. de Sterling, VA. Se obtuvieron hasta 5,08 cm (2 pulgadas) de polímero curado. La dureza del polímero se midió con un Durómetro de 20 Shore A. El polímero se cortó en seis huesos de perro de 1,27 cm (½ pulgadas) con un calibre de resistencia a la tracción y se usaron 3 de las muestras para medir la tensión y el alargamiento en seco (no Inmersión en agua o combustible), a través de Instron. Los resultados (un promedio de los tres) fueron los siguientes: 1,7 MPa (250 psi) (resistencia a la tracción) y 1011 % (alargamiento). Uno de los huesos de perro de 1,27 cm (½ pulgadas) se cortó por la mitad y se colocó en un frasco de 20ml con tapa y se colocó 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 de 10 Shore A.

25

30

35

40

Una porción de la composición polimérica se extendió sobre un panel de aluminio recubierto de 7,62 cm x 15,24 cm (3"x6") AMS-C-27725 y se curó de acuerdo con el método de curado descrito anteriormente. Se obtuvo una película polimérica curada de aproximadamente 3,17 mm (1/8") de espesor. La película se cortó adicionalmente en dos tiras de 2,54 cm (una pulgada) y las tiras se retiraron en ángulos de 180 grados con las manos. El porcentaje de adhesión al sustrato se registró y los resultados se mostraron en la Tabla 3.

45

**Ejemplo comparativo 8: Composición selladora sin aducto**

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

50

**Tabla 2**

Componentes	Peso, gramos
Ejemplo de polímero 1	240,00
Ejemplo de polímero 2	60,00
DEG-DVE	14,28
Silquest A-189 <sup>1</sup>	0,77

Agua	0,16
Carbonato de calcio	9,33
Irgacure 2022	1,62
<sup>1</sup> Silquest A-189 es mercaptopropiltrimetoxisilano, disponible de Momentive Performance Matrerials, Inc.	

5 Todos los ingredientes descritos en la Tabla 2 se mezclaron íntimamente. Una porción de la composición selladora se vertió en un vaso de papel de 2" (5,08 cm) de diámetro y se curó durante 15 segundos usando una unidad de curado Super Six, disponible de Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que producía longitudes de onda de UV de 200 nm a 450 nm. Se aplicó a la composición selladora una dosis total de 3,103 J/cm<sup>2</sup> de energía UV, medida mediante un disco de energía UV, disponible de EIT, Inc. de Sterling, VA. Se obtuvieron hasta 3,81 cm (1,5 pulgadas) de sellador curado.

10 Una porción de la composición polimérica se extendió sobre un panel de aluminio recubierto de 7,62 cm x 15,24 cm (3"x6") AMS-C-27725 y se curó de acuerdo con el método de curado descrito anteriormente. Se obtuvo una película polimérica curada de aproximadamente 3,17 mm (1/8") de espesor. La película se cortó adicionalmente en dos tiras de 2,54 cm (una pulgada) y las tiras se retiraron en ángulos de 180 grados con las manos. El porcentaje de adhesión al sustrato se registró y los resultados se mostraron en la Tabla 3.

15 **Tabla 3: Adhesión de diversas composiciones poliméricas a aluminio recubierto con AMS-C-27725**

Composición	Adhesión
Ejemplo 4	100 % Cohesiva
Ejemplo 5	100 % Cohesiva
Ejemplo 6	>95 % Cohesiva
Ejemplo comparativo 7	0 % Cohesiva
Ejemplo comparativo 8	<50 % Cohesiva

Si bien las realizaciones particulares de la presente invención se han descrito anteriormente con fines ilustrativos, será evidente para los expertos en la materia que pueden hacerse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

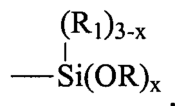
20

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- 5 (a) un polímero terminado en tiol; y  
 (b) un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que comprende dentro de la molécula:

- 10 (i) al menos un átomo de azufre (S),  
 (ii) al menos un enlace carbono-carbono etilénicamente insaturado, y  
 (iii) al menos un grupo silano



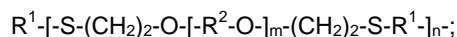
en el que R y R<sub>1</sub> representan cada uno independientemente un grupo orgánico y x es 1, 2 o 3.

15 2. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición está sustancialmente libre de cualquier componente que comprenda enlaces éster.

20 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero terminado en tiol comprende enlaces que contienen azufre en la cadena principal polimérica.

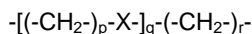
4. La composición de la reivindicación 3, en la que los enlaces que contienen azufre comprenden enlaces politioéter.

25 5. La composición de la reivindicación 4, en la que el polímero terminado en tiol comprende una estructura que tiene la fórmula:

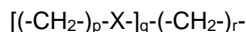


en la que

- 30 (1) cada R<sup>1</sup> representa independientemente un grupo n-alquileo C<sub>2-10</sub>, un grupo alquileo ramificado C<sub>2-6</sub>, un grupo cicloalquileo C<sub>6-8</sub>, un grupo alquilcicloalquileo C<sub>6-10</sub>,



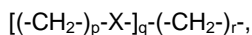
35 o



en el que al menos una unidad -CH<sub>2</sub>- está sustituida con un grupo metilo, en la que

- 40 (i) cada X se selecciona independientemente entre O, S y -NR<sup>6</sup>-, en donde R<sup>6</sup> es hidrógeno o metilo;  
 (ii) p es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 6;  
 (iii) q es un número entero que tiene un valor que varía de 0 a 5; y  
 (iv) r es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 10;

- 45 (2) cada R<sup>2</sup> representa independientemente un grupo n-alquileo C<sub>2-10</sub>, un grupo alquileo ramificado C<sub>2-6</sub>, un grupo cicloalquileo C<sub>6-8</sub>, un grupo alquilcicloalquileo C<sub>6-10</sub>, o



50 en el que

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

(3) m es un número racional de 0 a 10; y

(4) n es un número entero que tiene un valor que varía de 1 a 60.

60 6. La composición de la reivindicación 1, en la que el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre comprende un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados por molécula.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre es el producto de reacción de reactivos que comprenden: (i) un mercaptosilano; y (ii) un polieno.
- 5 8. La composición de la reivindicación 7, en la que el polieno comprende un compuesto de trialilo que comprende un cianurato.
9. La composición de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un fotoiniciador.
- 10 10. La composición de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un polieno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto polialílico.
11. La composición de la reivindicación 10, en la que el polivinil éter comprende un divinil éter.
- 15 12. La composición de la reivindicación 10, en la que el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre está presente en una cantidad de manera que del 0,1 al 30 por ciento de los grupos etilénicamente insaturados presentes están en el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, basado en el número de grupos etilénicamente insaturados en la composición.
- 20 13. Un producto que comprende el producto de reacción de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 5.
14. Un método de fabricación de un sellador curado sobre un sustrato, que comprende:
- 25 (a) depositar una composición selladora no curada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 4-6, 10 y 12 sobre un sustrato; y  
(b) exponer la composición selladora no curada a radiación actínica.
15. El método de la reivindicación 14, en el que la composición selladora no curada de la reivindicación 1 comprende adicionalmente un fotoiniciador y la radiación actínica comprende radiación ultravioleta.