

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 257**

51 Int. Cl.:

C08G 75/02 (2006.01)

C08G 75/12 (2006.01)

C09J 181/02 (2006.01)

C08L 81/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2011 PCT/US2011/041214**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11163202**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011 E 11729835 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2585515**

54 Título: **Polímeros de polioéter, métodos para su preparación y composiciones que los comprenden**

30 Prioridad:

25.06.2010 US 823206

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

30.04.2019

73 Titular/es:

**PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
5430 San Fernando Road
Sylmar, California 91209, US**

72 Inventor/es:

**KANIA, CHARLES M.;
LIN, RENHE y
RAO, CHANDRA B.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 711 257 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

Polímeros de politioéter, métodos para su preparación y composiciones que los comprenden

5 **Campo de la invención**

La presente invención está dirigida a politioéteres, a los métodos para preparar dichos politioéteres, y a composiciones, tales como composiciones sellantes, que incluyen dichos politioéteres.

10 **Antecedentes de la invención**

Se sabe que los compuestos que contienen azufre terminados en tiol son muy adecuados para su uso en diversas aplicaciones, tales como composiciones sellantes aeroespaciales, debido, en gran parte, a su naturaleza resistente al combustible al reticular. Otras propiedades deseables para las composiciones sellantes aeroespaciales incluyen flexibilidad a baja temperatura, corto tiempo de curado (el tiempo requerido para alcanzar una resistencia predeterminada) y resistencia a temperaturas elevadas, entre otras. Las composiciones sellantes que exhiben al menos algunas de estas características y que contienen compuestos que contienen azufre terminados en tiol se describen, por ejemplo, en las Patentes de 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.

La patente JP 2004035734 describe una composición de adhesión sensible a la presión, curable por radiación, que comprende un compuesto de politiol, un compuesto de polieno y un compuesto de fósforo y/o un compuesto N-nitroso.

La patente US 4.591.522 se refiere a una composición fotosensible que comprende el producto de reacción de una insaturación alifática que contiene clorodato y un politiol que no contiene éster, un monómero u oligómero de acrilato líquido y al menos un fotoiniciador.

La patente US 4.080.484 describe polienos que contienen al menos dos enlaces etilénicamente insaturados por molécula formados por reacción en cantidades sustancialmente estequiométricas de una amina primaria, un miembro del grupo que consiste en un dianhídrido que contiene benceno, anhídrido de ácido y haluro de ácido anhídrido y un alcohol etilénicamente insaturado.

Los politioéteres son líquidos a temperatura y presión ambiente y tienen excelente flexibilidad a la baja temperatura y resistencia al combustible, como se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179 ("Patente 179"), a menudo se desean en aplicaciones de sellantes aeroespaciales, por ejemplo. En algunos casos, tal como se describe en la patente '179, es deseable utilizar un agente polifuncional, como un compuesto que tenga más de dos grupos tioles, para producir politioéteres con una funcionalidad promedio superior a 2. Este deseo a menudo proviene de la tendencia de los politioéteres difuncionales, es decir, lineales, a dilatarse tras la exposición prolongada al combustible de hidrocarburo y otros lubricantes. Sin embargo, un inconveniente del uso de dichos agentes polifuncionalizantes ha sido su tendencia a comprometer otras propiedades importantes del sellante, tales como la adhesión y el alargamiento. Como resultado, sería deseable proporcionar un politioéter polifuncional que tenga una funcionalidad promedio superior a 2 que tenga propiedades de sellado sustancialmente mejoradas, tales como alargamiento y/o resistencia a la tracción mejoradas (sin comprometer la adhesión), en comparación con los politioéteres polifuncionales de la técnica anterior que tiene una funcionalidad superior a 2. La presente invención se realizó en vista del deseo anterior.

Sumario de la invención

La presente invención está dirigida a un politioéter que comprende el producto de reacción de los reactivos que comprende:

- a) un tritiool que contiene isocianurato;
- b) un politiol diferente de (a); y
- c) a dieno,

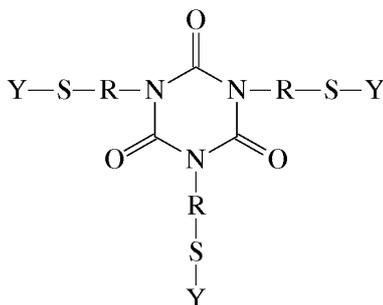
en el que el politiol (b) comprende un ditiol que comprende un compuesto representado por la fórmula:



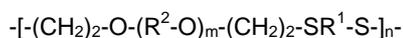
en la que R es $[-(\text{CH}_2)_p-\text{O}]_q-(-\text{CH}_2-)_r$ o $[-(\text{CH}_2)_p-\text{S}]_q-(-\text{CH}_2-)_r$, p es un número entero que tiene un valor que oscila de 2 a 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila de 1 a 5, y r es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 10.

Estos politioéteres comprenden el producto de reacción de los reactivos que comprenden: a) un tritiool que contiene isocianurato; b) un politiol diferente de (a); y c) un dieno.

En otros aspectos, la presente invención está dirigida a politioéteres representados por la fórmula (i):



- 5 en la que: (A) cada Y, que puede ser igual o diferente, es una unidad de repetición que comprende un enlace tioéter; y (B) cada R representa un grupo de enlace divalente y puede ser igual o diferente, en el que cada Y incluye la estructura:



en la que:

R¹ se selecciona entre grupos $\text{--}[(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{--}(\text{CH}_2)_r\text{--}$;

- 15 R² se selecciona entre grupos n-alquileo C₂ a C₁₀, grupos alquileo C₂ a C₆ ramificados, grupos cicloalquileo C₆ a C₈, grupos alquilcicloalquileo C₆ a C₁₄, grupos heterocíclicos, y $\text{--}[(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{--}(\text{CH}_2)_r\text{--}$;

X se selecciona entre los átomos de O, y los átomos de S;

- 20 p es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

- 25 r es un número entero de 2 a 10;

m tiene un valor de 0 a 10; y

n es un número entero de 1 a 60.

- 30 La presente invención también está dirigida, entre otros, a métodos para fabricar dichos politioéteres y composiciones, tales como composiciones sellantes, que incluyen composiciones sellantes aeroespaciales, que comprenden dichos politioéteres.

35 Descripción detallada de la invención

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

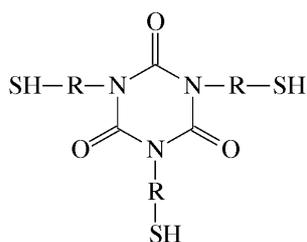
- A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos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

- Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento pretende incluir todos los sub-intervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" está destinado a incluir todos los sub-intervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo de 1 y el valor de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

Como se indica, ciertas realizaciones de la presente invención se dirigen a los politioéteres. 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-". En ciertas realizaciones, dichos compuestos son un polímero. Como se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros y tanto a homopolímeros como a copolímeros. A menos que se indique lo contrario, si se usan en este documento, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número para materiales poliméricos indicados como "Mn" y obtenidos por cromatografía de permeación en gel utilizando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

Los politioéteres de la presente invención comprenden el producto de reacción de reactivos que comprenden: a) un tritiool que contiene isocianurato; b) un politiool diferente de (a); y c) un dieno.

Como se usa en el presente documento, el término "tritiool que contiene isocianurato" se refiere a un compuesto que tiene la estructura (II):



(II)

en la que cada R representa un grupo de enlace divalente y puede ser igual o diferente. Como se usa en el presente documento, "divalente" se refiere a un grupo sustituyente que, como grupo sustituyente, forma dos enlaces covalentes únicos. En ciertas realizaciones, el grupo de enlace divalente comprende carbono en el esqueleto del grupo de enlace, tal como es el caso con grupos de enlace de hidrocarburo. Como se usa en el presente documento, el término "grupo hidrocarburo" abarca varios grupos, tales como, por ejemplo, grupos ramificados o no ramificados, acíclicos o cíclicos, saturados o insaturados, y puede contener, por ejemplo, de 2 a 24 (o en el caso de un grupo aromático/heteroaromático de 3 a 24), tal como de 2 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de grupos de enlace de hidrocarburo divalentes adecuados incluyen alquilenos de cadena lineal o ramificada, tales como etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,2-butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno, octadecileno e icosileno. Los ejemplos no limitantes de grupos de enlace de hidrocarburo divalentes adecuados también incluyen alquilenos cíclicos, tales como ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno, ciclooctileno, y derivados sustituidos con alquilo de los mismos.

Los ejemplos específicos, pero no limitantes, de compuestos que tienen la estructura (II) y los métodos para su preparación incluyen los compuestos descritos en la Patente de Estados Unidos n.º 3.676.440 en la col. 1, línea 50 hasta la col. 5, línea 60, Patente de Estados Unidos n.º 4.266.055 en la col. 7, líneas 13 a 30, y Patente de Estados Unidos n.º 4.791.185 en la col. 1, línea 67 hasta la col. 2, línea 15 y col. 2, líneas 37 a 47. Sin embargo, en ciertas realizaciones, es deseable que el tritiool que contiene isocianurato esté sustancialmente libre, o completamente libre, de enlaces éster. Tal como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente libre" significa que el tritiool que contiene isocianurato incluye enlaces éster, en todo caso, como impureza fortuita. Cualquier enlace de éster fortuito está presente en cantidades fortuitas de manera que no afecten a las propiedades del polímero de politioéter de la presente invención.

En ciertas realizaciones, el grupo de enlace divalente comprende un enlace uretano, como sería el caso con el producto de reacción de un triisocianato que contiene isocianurato con una cantidad suficiente de un alcohol monohídrico mercapto-funcional. Los triisocianatos que contienen isocianurato adecuados a modo de ejemplo incluyen, sin limitación, isocianuratos de diisocianatos, tales como el isocianurato de diisocianato de hexametileno y el isocianurato de diisocianato de isoforona, incluyendo mezclas de los mismos. Los ejemplos de alcoholes monohídricos mercapto-funcionales adecuados son 2-mercaptoetanol, 1-mercapto-3-propanol, 3-mercapto-2-butanol, y similares, incluidas mezclas de los mismos.

Si se desea, pueden emplearse dos o más tritioles que contienen isocianurato diferentes.

Como se ha indicado anteriormente, los reactivos utilizados para preparar los polímeros de la presente invención también comprenden un politiool diferente del tritiool que contiene isocianurato descrito anteriormente. Dicho politiool comprende un compuesto representado por la Fórmula (III):



en la que R en la fórmula (III) representa un grupo de enlace divalente, seleccionado entre (v) $-(\text{-CH}_2)_p\text{-O-}]_q\text{-}(\text{-CH}_2\text{-})_r\text{-}$

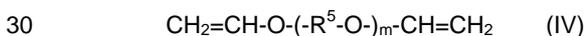
; o (vi) $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-S-}]_q\text{-}(\text{-CH}_2\text{-})_r\text{-}$, en las que p es un número entero que tiene un valor que oscila de 2 a 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila de 1 a 5, r es un número entero que tiene un valor que oscila de 2 a 10.

5 Los ejemplos de ditiolos específicos adecuados para usar en la preparación de los polímeros de la presente invención incluyen, sin limitación, dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxapentano y sus mezclas. El material de politiol puede tener uno o más grupos pendientes seleccionados de grupos alquilo inferior, grupos alcoxi inferior y grupos hidroxilo. Grupos alquilo pendientes adecuados incluyen alquilo C₁-C₆ lineal, alquilo C₃-C₆ ramificado, ciclopentilo, y ciclohexilo.

10 Otros ejemplos de ditiolos específicos adecuados para usar en la preparación de polímeros de la presente invención incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (en la fórmula (III), R es $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-X-}]_q\text{-}(\text{-CH}_2\text{-})_r\text{-}$, en la que p es 2, r es 2, q es 1, X es S); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la fórmula (III), R es $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-X-}]_q\text{-}(\text{-CH}_2\text{-})_r\text{-}$, en la que p es 2, q es 2, r es 2, X es O); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la fórmula (III), R es $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-X-}]_q\text{-}(\text{-CH}_2\text{-})_r\text{-}$, en la que p es 2, r es 2, q es 1, X es O). Si se desea, pueden emplearse dos o más ditiolos diferentes.

15 Como se ha indicado anteriormente, los reactivos utilizados para preparar los polímeros de la presente invención también 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 a modo 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 (M(w) de menos de 1000 g/mol). Los dienos cíclicos a modo de ejemplo no limitantes incluyen ciclopentadieno, 25 vinilnorborno, norbornadieno, etiliden norborneno, divinilbenceno, dicitopentadieno o un anillo superior que contiene diolefinas con o sin sustituyentes en diversas posiciones del anillo.

Sin embargo, en ciertas realizaciones, el dieno comprende un compuesto representado por la Fórmula (IV):



en la que R⁵ en la fórmula (IV) es un grupo n-alquileo C₂₋₆, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀, o $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-O-}]_q\text{-}(\text{-CH}_2\text{-})_r\text{-}$, en la que p es un número entero que tiene un valor que oscila de 2 a 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila de 1 a 5, y r es un número entero que tiene un valor que oscila de 2 a 10.

Los materiales de fórmula (IV) 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 (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 éteres disponibles en el mercado para producir los polímeros de la presente invención. Dichas mezclas se caracterizan por un valor promedio no integral para el número de unidades de oxialquileo por molécula. Por lo tanto, m en la fórmula (IV) también puede adoptar valores de números racionales entre 0 y 10,0, como entre 1,0 y 10,0, entre 1,0 y 4,0, o entre 2,0 y 4,0.

45 Los monómeros de polivinil éter adecuados a partir de los cuales se pueden preparar los politioéteres de la presente invención incluyen monómeros de divinil éter, tales como divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R en la fórmula (IV) es butileno y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R en la fórmula (IV) es hexileno y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter; monómeros de trivinil éter, tales como trimetilopropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como pentaeritritol tetravinil éter; y mezclas de dos o más de dichos monómeros de polivinil éter. El material de polivinil éter puede tener uno o más grupos pendientes seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

55 Los divinil éteres útiles en los que R en la fórmula (IV) es alquileo C₂₋₆ ramificado se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto polihidroxilado 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 -CH(CH₃)- (por ejemplo, "PLURIOL®" mezclas tales como divinil éter 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 copolímero de etileno sustituido con alquilo (por ejemplo -CH₂CH(CH₃)- como mezclas poliméricas "DPE" que incluyen DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products of Wayne, NJ)).

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

Si se desea, se pueden usar dos o más monómeros de polivinil éter de fórmula (IV).

Los politioéteres de la presente invención se pueden preparar por varios métodos, incluidos los descritos en los Ejemplos de este documento. En ciertas realizaciones, los materiales de poliol y dieno, y sus respectivas cantidades, usados para preparar los politioéteres de la presente invención se seleccionan para producir grupos tiol terminales. Así, en algunos casos, ($n > n$, como $n + 1$) moles de un poliol, como un ditiol que tiene la fórmula (III) o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula (III) y aproximadamente de 0,05 a 1 moles, como de 0,1 a 0,8 moles, de un tritio que contiene isocianurato, se hacen reaccionar con (n) moles de un dieno, como un divinil éter que tiene la fórmula (IV) o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula (IV). En ciertas realizaciones, el tritio que contiene isocianurato está presente en la mezcla de reacción en una cantidad suficiente para proporcionar un politioéter con una funcionalidad promedio de 2,05 a 3, tal como de 2,1 a 2,8.

La reacción utilizada para preparar los politioéteres de la presente invención puede ser catalizada por un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen compuestos azo, por ejemplo compuestos de azobisnitrilo tales como azo (bis) isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos, tales como el peróxido de hidrógeno. La reacción también puede efectuarse por irradiación con luz ultravioleta con o sin un iniciador de radicales/fotosensibilizador. También se pueden usar métodos de catálisis iónica, que usan bases orgánicas o inorgánicas, por ejemplo, trietilamina.

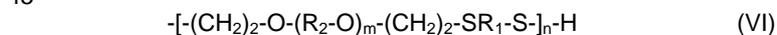
Como se apreciará a partir de la descripción anterior, la presente invención también se dirige a los politioéteres de fórmula general (i), descritos anteriormente. En ciertas realizaciones, con referencia a la fórmula general (i), cada R, que puede ser igual o diferente, es un grupo hidrocarburo divalente ramificado o no ramificado, acíclico o cíclico, saturado o insaturado que contiene, por ejemplo, de 2 a 24 (o en el caso de un grupo aromático/heteroaromático de 3 a 24), tal como de 2 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de grupos de enlace de hidrocarburo divalentes adecuados incluyen alquilenos de cadena lineal o ramificada, tales como etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,2-butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno, octadecileno e icosileno.

Cada Y en la fórmula general (i), que puede ser igual o diferente, incluye la estructura (V):



en la que R¹ se selecciona entre grupos $\text{[-(CH}_2\text{)}_p\text{-X]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, y R² se selecciona entre grupos n-alquileo C₂ a C₁₀, grupos alquileo ramificados C_{2a} C₆, grupos cicloalquileo C₆ a C₈, grupos alquilocicloalquileo C₆ a C₁₄, grupos heterocíclicos y $\text{[-(CH}_2\text{)}_p\text{-X]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$. En lo que antecede, X se puede seleccionar entre átomos de O, átomos de S y grupos -NR₃- en la que R₃ se puede seleccionar entre átomos de H y grupos metilo, p 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. Además, m en la fórmula (V) tiene un valor de 0 a 10 y n es un número entero de 1 a 60. Por ejemplo, en algunas realizaciones de la presente invención, m es 1, R¹ es n-butileno y R² es etileno. En algunas realizaciones de la presente invención, Y es: $\text{-[C}_2\text{H}_4\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{=O)}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-S-(C}_2\text{H}_4\text{)-O-(C}_2\text{H}_4\text{)-O-(C}_2\text{H}_4\text{)-S]}_n\text{-H}$, en la que n es un número entero que tiene un valor de 1-60.

En ciertas realizaciones, los politioéteres de la presente invención están no protegidos, es decir, terminados en tiol. Es decir, cada Y en la fórmula general (i) tiene la estructura (VI):

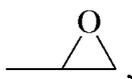


En ciertas realizaciones, el politioéter no protegido descrito anteriormente es líquido a temperatura ambiente. Además, en ciertas realizaciones, el politioéter descrito anteriormente tiene una viscosidad, al 100 % de sólidos, de no más de 500 poise, tal como de 10-300 o, en algunos casos, de 100-200 poise, a una temperatura de aproximadamente 25 °C y una presión de aproximadamente 760 mm Hg determinada de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 utilizando un viscosímetro Brookfield CAP 2000, como se describe en los Ejemplos. También se puede utilizar cualquier punto final dentro de los intervalos anteriores.

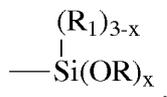
En ciertas realizaciones, el politioéter no protegido descrito anteriormente tiene un peso molecular promedio en número de 300 a 10.000 gramos por mol, tal como de 1000 a 8000 gramos por mol, con el peso molecular que se determina mediante cromatografía de permeación de gel usando un patrón de poliestireno. También se puede utilizar cualquier punto final dentro de los intervalos anteriores.

En ciertas realizaciones, la T_g del politioéter de la presente invención es no superior a -55 °C, tal como no superior a -60 °C.

En ciertas realizaciones, los politioéteres de la presente invención están "protegidos", es decir, tienen grupos terminales distintos de los grupos -SH sin reaccionar, tales como -OH, alquilo, tal como un grupo n-alquilo C₁₋₁₀, alquileo, tal como un grupo n-alquileo C₁₋₁₀, -NCO,



un grupo amina, o un grupo funcional hidrolizable, tal como un grupo silano, por ejemplo,

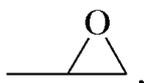


5

en la que R y R₁ cada uno representa independientemente un grupo orgánico y x es 1, 2 o 3. Como se indica, los grupos terminales adecuados incluyen, por ejemplo: (i) -OH, tal como podría obtenerse, por ejemplo, (a) haciendo reaccionar un politioéter no protegido de la presente invención con un monóxido, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, y similares, en presencia de una base, o (b) haciendo reaccionar un politioéter no protegido de la presente invención con un alcohol olefínico, tal como, por ejemplo, alcohol alílico, o un monoviniléter de un diol, tal como, por ejemplo, etilenglicol monovinil éter, propilenglicol monovinil éter y similares, en presencia de un iniciador de radicales libres; (ii) alquilo, tal como podría obtenerse haciendo reaccionar un politioéter no protegido de la presente invención con un alquileo; (iii) alquileo, tal como podría obtenerse haciendo reaccionar un politioéter no protegido de la presente invención con una diolefina; (iv) -NCO, tal como podría obtenerse haciendo reaccionar un politioéter no protegido de la presente invención con un poliisocianato; (v)

10

15



20

tal como podría obtenerse haciendo reaccionar un politioéter no protegido de la presente invención con una glicidilolefina, en el que el grupo olefínico puede ser, por ejemplo, un grupo alquileo o un grupo oxialquileo que tiene de 3 a 20, tal como de 3 a 5, átomos de carbono, cuyos ejemplos específicos incluyen alilglicidil éter, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-9-deceno, 4-vinil-1-ciclohexeno 1,2-epóxido, monoepóxido de butadieno, monoepóxido de isopreno y monoepóxido de limoneno; o (vi) un grupo funcional hidrolizable, tal como podría obtenerse haciendo reaccionar un politioéter no protegido de la presente invención con un alcoxisilano olefínico, tal como viniltrimetoxisilano, viniltrióxido de silano, y vinilmetil dimetoxisilano, entre otros.

25

30

Como se indica, ciertas realizaciones de la presente invención se dirigen a composiciones, tales como composiciones sellantes, de recubrimiento y/o de encapsulación eléctrica que incluyen uno o más de los politioéteres descritos anteriormente. Como se usa en el presente documento, el término "composición sellante" se refiere a una composición que es capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir las condiciones atmosféricas, como la humedad y la temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, como el agua, el combustible, y otros líquidos y gases. En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención son útiles, por ejemplo, como sellantes y recubrimientos aeroespaciales para depósitos de combustible. En ciertas realizaciones, la composición comprende un politioéter como se describe anteriormente, un agente de curado y una carga.

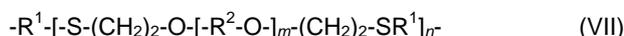
35

40

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden, además de un politioéter como se ha descrito anteriormente, uno o más polímeros que contienen azufre adicionales. Como se usa en el presente documento, el término "polímero que contiene azufre" se refiere a cualquier polímero que tenga al menos un átomo de azufre, incluyendo, pero sin limitación, tioles poliméricos, politioles, tioéteres, politioéteres y polisulfuros. Un "tio", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que comprende un grupo tior o mercaptano, es decir, un grupo "SH", ya sea como el único grupo funcional o en combinación con otros grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, como es el caso con, por ejemplo, los tioglicerolos. Un "politio" se refiere a un compuesto de este tipo que tiene más de un grupo SH, tal como un ditiol o un tior de funcionalidad superior. Dichos grupos normalmente son terminales y/o pendientes, de manera que tienen un hidrógeno activo que es reactivo con otros grupos funcionales. Como se usa en el presente documento, el término "polisulfuro" se refiere a cualquier compuesto que comprende un enlace azufre-azufre (-S-S-). Un "politio" puede comprender un azufre terminal y/o pendiente (-SH) y un átomo de azufre no reactivo (-S- o (-S-S-)). Por lo tanto, el término "politio" generalmente también abarca "politioéter" y "polisulfuro". Los polímeros que contienen azufre adecuados incluyen, por ejemplo, los descritos en las patentes de EE.UU. n.º 6.172.179, 6.509.418 y 7.009.032. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden un politioéter que incluye una estructura que tiene la fórmula (VII):

45

50



55

en la que: (1) R¹ representa un grupo n-alquileo C₂₋₆, alquileo C₃₋₆ ramificado, cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, -[(-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; (2) R² representa un grupo n-alquileo C₂₋₆, alquileo C₂₋₆ ramificado, cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, o [(-CH₂)_p-X-]_q-(-CH₂)_r-, X representa uno seleccionado del grupo que

consiste en O, S y -NR⁶-, R⁶ representa H o metilo; (3) m es un número racional de 0 a 10; (4) n es un número entero de 1 a 60; (5) p es un número entero de 2 a 6; (6) q es un número entero de 1 a 5, y (7) r es un número entero de 2 a 10. Dichos politioéteres se describen en la Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179 en la col. 2, línea 29 hasta la col. 4, línea 34.

5 Cualquier polímero que contenga azufre utilizado de acuerdo con la presente invención puede comprender además una funcionalidad adicional, que incluye pero no se limita a la funcionalidad hidroxilo y la funcionalidad epoxi.

10 En ciertas realizaciones, el politioéter de la presente invención está presente en la composición 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, basado en el peso total de los componentes no volátiles en la composición. En ciertas realizaciones, el politioéter de la presente invención está presente en la composición de la presente invención en una cantidad de no más del 90 por ciento en peso, tal como no más del 80 por ciento en peso, o, en algunos casos, no más del 75 por ciento en peso, basado en el peso de todos los componentes no volátiles de la composición.

15 Como se indica, ciertas realizaciones de las composiciones curables de la presente invención también comprenden un agente de curado. Los agentes de curado útiles en ciertas composiciones de la invención (particularmente en el caso en el que se usa un tioéter no protegido de la presente invención) incluyen resinas epoxídicas, por ejemplo, diepóxido de hidantoína, éter diglicidílico de bisfenol-A, éter diglicidílico de bisfenol-F, epóxidos de tipo Novolaca, y cualquiera de las resinas insaturadas y fenólicas epoxidizadas, así como compuestos insaturados, tales como ésteres acrílicos y metacrílicos de polioles disponibles en el mercado, compuestos de resinas sintéticas o naturales insaturadas, trialcianurato y derivados olefínicos de los politioéteres del presente invención.

25 Los compuestos funcionales de isocianato también pueden ser agentes de curado útiles en las composiciones de la presente invención (particularmente en el caso en el que se usa un tioéter de la presente invención que comprende un grupo terminal amina y/o hidroxilo). Los compuestos funcionales de isocianato adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos poliméricos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen poliisocianatos que tienen enlaces de la cadena principal elegidos entre enlaces de uretano (-NH-C(O)-O-), enlaces de tiouretano (-NH-C(O)-S-), enlaces de tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), enlaces de ditiouretano (-NH-C(S)-S-) y combinaciones de los mismos.

30 Los compuestos funcionales de amina también pueden ser agentes de curado útiles en las composiciones de la presente invención (particularmente en el caso en el que se usa un tioéter de la presente invención que comprende un grupo terminal de isocianato). Las aminas adecuadas incluyen las descritas anteriormente en relación con la preparación de un tioéter con función amina de la presente invención.

35 Además, en el caso en que se utiliza un tioéter no protegido de la presente invención, se pueden obtener curados útiles a través del acoplamiento oxidativo de los grupos tiol usando peróxidos orgánicos e inorgánicos (por ejemplo, MnO₂) conocidos por los expertos en la materia. La selección del agente de curado particular puede afectar la T_g de la composición curada.

Dependiendo de la naturaleza del tioéter(es) utilizado(s) en la composición, la composición a menudo contendrá del 90 % al 150 % de la cantidad estequiométrica, tal como del 95 al 125 %, del agente(s) de curado seleccionado(s).

45 Las cargas útiles en las ciertas realizaciones de las composiciones de la presente invención incluyen las utilizadas comúnmente en la técnica, incluyendo cargas inorgánicas convencionales, tales como negro de humo y carbonato de calcio (CaCO₃), así como cargas ligeras. Las cargas ligeras adecuados incluyen, por ejemplo, las descritas en la Patente de Estados Unidos n.º 6.525.168 en la col. 4, líneas 23-55. En ciertas 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.

50 Como se apreciará, los tioéteres, los agentes de curado y las cargas empleadas en ciertas composiciones de la invención, así como los aditivos opcionales que se describen a continuación, deben seleccionarse de manera que sean compatibles entre sí. La selección de ingredientes compatibles para las composiciones de la invención puede ser realizada fácilmente por los expertos en la materia sin recurrir a una experimentación indebida.

55 En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención son curables a una temperatura máxima de 0 °C (es decir, a una temperatura de 0 °C o inferior), tal como de -10 °C, o, en algunos casos, de -20 °C, y tiene una T_g cuando se cura no superior a -55 °C, tal como no superior a -60 °C o, en algunos casos, no superior a -65 °C.

60 Además de los ingredientes anteriores, ciertas composiciones de la invención pueden incluir opcionalmente uno o más de los siguientes: colorantes, tixótopos, aceleradores, retardantes, promotores de adhesión, disolventes y agentes de enmascaramiento, entre otros componentes.

65 Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al recubrimiento en cualquier

forma adecuada, como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un solo colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los recubrimientos de la presente invención.

Los colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, tinturas y tintes, como los utilizados en la industria de la pintura y/o enumerados en la Asociación de Fabricantes de Color Seco (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable bajo las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser 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 conocido para un experto en la materia.

Ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmentos incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de carbazol dioxazina, azo, monoazo, diazo, naftol AS, tipo de sal (escamas), bencimidazolona, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perinilina, perinona, dicetopirrol pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antipirimidina, flavantrona, pirantrona, anantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, dicetopirrol pirrol rojo ("DPPBO rojo"), dióxido de titanio, negro de humo y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "carga coloreada" se pueden usar indistintamente.

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

Las tinturas 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 en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles en el mercado en Accurate Dispersions, división de Eastman Chemical, Inc.

Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersas 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 30 nm. Las nanopartículas pueden producirse moliendo pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Ejemplo de dispersiones de nanopartículas y métodos para prepararlas se identifican en la Patente de Estados Unidos n.º 6.875.800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también pueden producirse por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de nanopartículas dentro del recubrimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas recubiertas con resina. Como se usa en este documento, una "dispersión de nanopartículas recubiertas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la nanopartícula. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas recubiertas con resina y métodos para prepararlas se identifican en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2005-0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, la Solicitud Provisional de Estados Unidos n.º 60/482,167 presentada el 24 de junio de 2003 y la solicitud de patente de Estados Unidos número de serie 11/337.062, presentada el 20 de enero de 2006.

Ejemplos de composiciones de efectos especiales que pueden usarse en las composiciones de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, 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 cambia cuando el recubrimiento se ve desde diferentes ángulos. Ejemplos de composiciones de efectos de color se identifican en la Patente de Estados Unidos 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 resulte de un índice de refracción diferencial dentro del material debido al índice de refracción diferencial entre la superficie del material y el aire.

En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para conferir 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 el porcentaje en peso basado en el peso total de las composiciones.

Los tixótrpos, por ejemplo sílice, a menudo se usan en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Los catalizadores de curado conocidos en la técnica, tales como aminas, a menudo están presentes en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Ejemplos específicos de catalizadores

útiles son, sin limitación, 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano (DABCO®, disponible en el mercado en Air Products, Chemical Additives Division, Allentown, Pa.) y DMP-30® (una composición aceleradora que incluye 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol, disponible en el mercado en Rohm and Haas, Filadelfia, Pa.). Sin embargo, se ha descubierto sorprendentemente que ciertas realizaciones de la presente invención curarán en condiciones ambientales incluso en ausencia de cualquiera de dichos catalizadores de curado.

Los retardantes, como el ácido esteárico, también se usan a menudo en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Los promotores de la adhesión, si se emplean, a menudo están presentes en una cantidad del 0,1 al 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Los promotores de la adhesión adecuados incluyen compuestos fenólicos, como la resina fenólica METHYLON disponible en Occidental Chemicals, y organosilanos, como silanos con función epoxi, mercapto o amino, como Silquest A-187 y Silquest A-1100 disponibles en Momentive Performance Materials. Los agentes enmascarantes, tales como la fragancia de pino u otros aromas, que son útiles para cubrir cualquier olor a bajo nivel de la composición, a menudo están presentes en una cantidad del 0,1 al 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden un plastificante que, en al menos algunos casos, puede permitir que la composición incluya polioéter (es) que tienen una T_g superior a la que normalmente sería útil en un sellante aeroespacial. Es decir, el uso de un plastificante puede reducir efectivamente la T_g de la composición, y así aumentar la flexibilidad a baja temperatura de la composición polimerizable curada más allá de la que se esperaría sobre la base de la T_g de los tioéteres solo. Los plastificantes que son útiles en ciertas 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 a menudo constituye del 1 al 40 por ciento en peso, tal como del 1 al 10 por ciento en peso de la composición. En ciertas realizaciones, dependiendo de la naturaleza y cantidad del plastificante(s) utilizado(s) en la composición, se pueden usar tioéteres de la invención que tienen valores de T_g de hasta -50 °C, tales como de hasta -55 °C.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención pueden comprender además uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol isopropílico, en una cantidad que varía, por ejemplo, del 0 al 15 por ciento en peso basado en el peso total de la composición, como menos del 15 por ciento en peso y, en algunos casos, menos del 10 por ciento en peso.

Sin embargo, en ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención están sustancialmente libres o, en algunos casos, completamente libres de cualquier disolvente, tal como un disolvente orgánico o un disolvente acuoso, es decir, agua. Dicho de otra manera, en ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención son sustancialmente 100 % sólidos.

En ciertas realizaciones, las composiciones, tales como las composiciones sellantes descritas previamente, se realizan como composiciones de múltiples paquetes, tales como composiciones de dos paquetes, en las que un paquete comprende el polioéter descrito previamente y el segundo paquete comprende el agente de curado. Los aditivos y otros materiales descritos anteriormente se pueden añadir a cualquiera de los paquetes según se desee o sea necesario. Los dos paquetes simplemente se mezclan en o cerca del momento de uso.

Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar a cualquiera de varios sustratos. Los sustratos comunes a los que se aplican las composiciones de la presente invención pueden incluir titanio, acero inoxidable, aluminio, sus formas anodizadas, imprimadas, revestidas orgánico y cromadas, epoxi, uretano, grafito, fibra de vidrio compuesta, KEVLAR®, acrílicos y policarbonatos.

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

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención son resistentes al combustible. Tal como se usa en el presente documento, el término "resistente al combustible" significa que las composiciones de la presente invención, cuando se aplican a un sustrato y se curan, pueden proporcionar un producto curado, como un sellante, que 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 no superior al 10 %, después de la inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiental en el fluido de referencia del chorro (JRF) Tipo I según métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 o AMS 3269. El líquido de referencia de chorro JRF Tipo I, tal como se emplea en este documento para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (ver AMS 2629, publicado el 1 de julio de 1989), §3,1.1 et seq., disponible en 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 (dulce médico)

1 ± 0,005 % en volumen

5 En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que tiene un alargamiento de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 400 psi (2,75 MPa) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de prueba AS5127/1, § 7.7. De hecho, fue un descubrimiento sorprendente que los polioéteres polifuncionales de la presente invención puedan tener propiedades sellantes sustancialmente mejoradas, tales como alargamiento y/o resistencia a la tracción, en comparación con los polioéteres polifuncionales de la técnica anterior.

10 En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención proporcionan un producto curado, como un sellante que tiene una resistencia al cizallamiento superpuesto superior a 200 psi (1,38 MPa), en algunos casos al menos 400 psi (2,75 MPa) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en el párrafo SAE AS5127 7.8.

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

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

25

Ejemplos

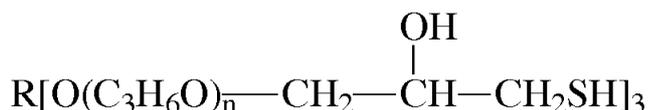
Ejemplo comparativo 1

30 Se pusieron 12,6 gramos de trialilcianurato ("TAC") en un primer matraz con 454,17 gramos de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano ("DMDO"). Se pusieron 0,007 gramos de una solución de KOH al 50 % en el matraz. La mezcla se calentó entonces a 155-165 °F (68-74 °C) y se agitó. En un segundo matraz, se añadieron 0,40 gramos de Vazo-67 (2,2'-azobis (2-metilbutironitrilo) (disponible en E.I. du Pont de Nemours and Company) a 340,77 gramos de dietilenglicol diviniléter ("DEG-DVE"). El Vazo-67 y el DEG-DVE se mezclaron para formar una mezcla DEG-DVE. La mezcla DEG-DVE se añadió al primer matraz durante seis horas. La adición comenzó después de que la temperatura en el primer matraz alcanzase los 160 °F (71 °C), y continuó mientras se mantenía una temperatura de 160-163 °F (71-72 °C). Después de que la mezcla DEG-DVE se añadiese completamente al primer matraz, se añadieron 0,56 gramos de Vazo-67 en intervalos de 0,14 gramos por hora hasta que se alcanzó el peso equivalente de mercaptano deseado. A continuación, la temperatura en el primer matraz se elevó a 200-210 °F (93-99 °C) durante dos horas. El primer matraz se enfrió entonces a 170 °F (77 °C) y se puso al vacío durante una hora. El compuesto resultante tenía un peso equivalente de mercaptano de 1696, una funcionalidad de mercaptano de 2,21 y una viscosidad de 80 poises.

Ejemplo comparativo 2

45

Se cargaron 36,12 gramos (0,05 moles) de CAPCURE® 3-800 (un tritioil representado por la Fórmula VIII en la que R es un hidrocarburo alifático y "n" tiene un valor de 1-2) y 424,58 gramos de DMDO (2,33 moles) en un matraz de fondo redondo de 1 litro y 4 bocas.



50

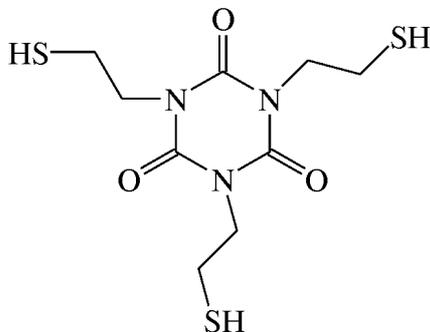
(VIII)

55 El matraz estaba equipado con un agitador, un adaptador de paso de gas y un termómetro. Se inició la agitación y el matraz se enjuagó con nitrógeno seco y la mezcla de reacción se calentó a 169 °F (76 °C). Se introdujo una solución de iniciador de radicales Vazo-67 (0,4 gramos) en dietilenglicol divinil éter (349,0 gramos, 2,21 moles) en la mezcla de reacción durante un período de 4 horas durante el cual se mantuvo una temperatura de 158-169 °F (70-76 °C). Se añadieron once porciones de Vazo-67 (~0,151 gramos cada una) a intervalos de 1 hora mientras la temperatura se mantuvo a 158-169 °F (70-76 °C). La mezcla de reacción se calentó a 212 °F (100 °C) durante 2 horas, se enfrió a 176 °F (80 °C) y se evacuó a 172-176 °F (78-80 °C)/4-5 mm Hg durante 1 hora. El polímero resultante (funcionalidad teórica: 2,21) tenía un peso equivalente de mercaptano de 1536 y una viscosidad de 171 poises.

Ejemplo 1

Se pusieron 15,21 gramos de 1,3,5-tris (2-mercaptoetil)-[1,3,5]-triazin-2,4,6-triona ("METT") (representado por la Fórmula IX) en un primer matraz con 435,78 gramos de DMDO.

5



(IX)

Se pusieron 0,007 gramos de una solución de KOH al 50 % en el matraz. La mezcla se calentó entonces a 155-165 °F (68-74 °C) y se agitó. En un segundo matraz, se añadieron 0,43 gramos de Vazo-67 a 349,70 gramos de DEG-DVE. El Vazo-67 y el DEG-DVE se mezclaron para formar una mezcla DEG-DVE. La mezcla DEG-DVE se añadió al primer matraz durante seis horas mientras se mantenía una temperatura de 155-165 °F (68-74 °C). Después de que la mezcla DEG-DVE se añadió completamente al primer matraz, se añadieron 0,075 gramos de Vazo-67 a una temperatura de aproximadamente 165 °F (74 °C). A continuación, se añadieron aproximadamente 1,4 gramos de Vazo-67 a intervalos de aproximadamente 0,14 gramos por hora a una temperatura de entre 168-172 °F (75-78 °C) hasta que se alcanzó el peso equivalente de mercaptano deseado. A continuación, la temperatura en el primer matraz se elevó a 200-210 °F (93-99 °C) durante dos horas. El primer matraz se enfrió entonces a 170 °F (76 °C) y se puso al vacío durante una hora.

10

15

Preparación de composiciones sellantes

20

Las composiciones sellantes se prepararon usando los politioéteres del Ejemplo comparativo 1, el Ejemplo comparativo 2 y el Ejemplo 1 usando los componentes y las cantidades de la Tabla 1. Las cantidades están en porcentaje en peso, basado en el peso total de la base y el acelerador, respectivamente.

25

TABLA 1

Ingrediente	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Base			
Aceite de tung	0,77	0,77	0,77
Trietilen diamina diazabicyclo (2,2,2) octano ¹	1,05	1,05	1,05
Ejemplo 1	59,44	--	--
Ejemplo comparativo 1	--	59,44	--
Ejemplo comparativo 2	--	--	59,44
Promotor de la adhesión de resina fenólica ²	0,82	0,82	0,82
Promotor de la adhesión fenólico/polisulfuro ³	0,55	0,55	0,55
TYZOR TBT	0,28	0,28	0,28
A-1100 silano ⁵	0,11	0,11	0,11
Dióxido de titanio	0,55	0,55	0,55
Sílice amorfa	0,83	0,83	0,83
Hidróxido de aluminio	5,55	5,55	5,55
Carbonato de calcio precipitado	30,05	30,05	30,05
Acelerador			
EPON 828 ⁶	26,53	26,53	26,53
DEN 431 ⁷	17,68	17,68	17,68
HB-40 ⁸	10,70	10,70	10,70
Carbonato de calcio	42,44	42,44	42,44
Negro de humo	0,22	0,22	0,22
Sal de carbamato ⁹	0,088	0,088	0,088
Epoxi silano ¹⁰	2,25	2,25	2,25
Agua desionizada	0,085	0,085	0,085
Difenilguanidina	0,011	0,011	0,011

¹ Disponible en Air Products & Chemicals.

² METHYLON 75108 disponible en Occidental Chemical.

³ El promotor de la adhesión fenólico/polisulfuro se preparó haciendo reaccionar aproximadamente el 31 % de resina fenólica VARCUM 29202, el 66 % de polisulfuro de Thiokol LP-3 y el 3 % de un polímero preparado de acuerdo con el Ejemplo 4 de la Patente de EE.UU. n.º 4.623.711 (en una proporción de 1 mol de ditiol a 1 mol de polisulfuro) a una temperatura de aproximadamente 150 °F (65 °C) durante 45 minutos, entonces se calienta a 230 °F (110 °C) durante un período de 45-60 minutos, y a continuación se calienta a 230 °F (110 °C) durante 165 minutos.

⁴ Titanato disponible en E.I. du Pont de Nemours Company.

⁵ Silano amino funcional disponible en Momentive Performance Materials.

⁶ Bisfenol A diglicidil éter disponible en Hexicon.

⁷ Epoxi novolac disponible en Dow Chemical.

⁸ Plastificante disponible en Solvay.

⁹ Ferbam 76 % de sal de carbamato de WDG disponible en Cabot Corp.

¹⁰ A-187 silano epoxi funcional disponible en Momentive Performance Materials.

La composición de base compuesta se mezcló íntimamente con la composición del acelerador en la relación de peso equivalente de 1,0:1,1 y se curó a temperatura ambiente y humedad durante 2 días, seguido de 1 día a 140 °F (60 °C) (en adelante, "seco"). Las composiciones se analizaron entonces para determinar la resistencia a la tracción, el alargamiento y la resistencia al desprendimiento. Los resultados se exponen en la Tabla 2.

5

TABLA 2

Composición sellante	Resistencia a la tracción (seco) ¹	% de alargamiento (seco) ¹	Resistencia al desprendimiento ²
Ejemplo comparativo 3	355 psi	275 %	Sustrato Alodino 57(100) ³ 35(100) ⁴ 44(100)/49(100) ⁵ Sustrato MIL C-27725 52(100) ³ 32(100) ⁴
Ejemplo comparativo 4	452 psi	121 %	Sustrato Alodino 4-8(100) ³ 4-8(100) ⁴ 4-8(100)/4-8(100) ⁵ Sustrato MIL C-27725 4-8(100) ³ 4-8(100) ⁴
Ejemplo 3	447 psi ⁶	564 % ⁶	Sustrato Alodino 53(100) ³ 50(100) ⁴ 28(100)/18(20) ⁵ Sustrato MIL C-27725 54(100) ³ 50(100) ⁴ 46(100)/46(100) ⁵

¹ Analizado de acuerdo con la norma SAE AS5127/1B Párrafo 7.7.

² Analizado de acuerdo con la norma AMS 3265B Párrafo 8.1. Los resultados se informaron como libras por pulgada lineal (pli) /(% de cohesión)

³ Muestra seca

⁴ Analizado después de la inmersión de la muestra en el combustible de referencia tipo I durante 7 días a 140 °F (60 °C) según la norma SAE AS5127/1B Párrafo 8.1.

⁵ Analizado después de la inmersión de la muestra en el combustible de referencia de chorro Tipo I/Solución de NaCl al 3 % durante 7 días a 140 °F (60 °C) de acuerdo con la norma SAE 5127/1B Párrafo 8.1.

⁶ El resultado reportado fue un promedio de tres muestras.

10 Como se muestra por estos resultados, una composición sellante que comprende un polímero de politioéter de acuerdo con una realización de la presente invención tiene mayor resistencia a la tracción y al alargamiento. Además, las composiciones de la presente invención no tienen una resistencia al desprendimiento comprometida.

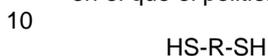
15 Mientras que las realizaciones particulares de esta invención se han descrito anteriormente con fines ilustrativos, será evidente para los expertos en la materia que pueden realizarse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las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

REIVINDICACIONES

1. Un politioéter que comprende el producto de reacción de reactivos, que comprende:

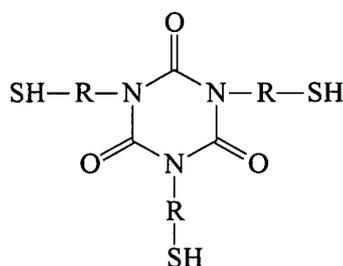
- 5 a) un tritio que contiene isocianurato;
 b) un politio diferente de (a); y
 c) un dieno,

en el que el politio (b) comprende un ditio que comprende un compuesto representado por la fórmula:



en la que R es $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-O-}]_q\text{-}(\text{-CH}_2\text{-})_r\text{-}$ o $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-S-}]_q\text{-}(\text{-CH}_2\text{-})_r\text{-}$, p es un número entero que tiene un valor que oscila de 2 a 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila de 1 a 5, y r es un número entero que tiene un valor que oscila de 2 a 10.

2. El politioéter de la reivindicación 1, en el que el tritio que contiene isocianurato tiene la estructura:



20 en la que cada R representa un grupo de enlace divalente y puede ser igual o diferente.

3. El politioéter de la reivindicación 2, en el que

- 25 i) cada R representa un alquileo de cadena lineal o ramificada, preferiblemente etileno; o
 ii) cada R comprende un enlace de uretano.

4. El politioéter de la reivindicación 1, en el que

- 30 i) el tritio que contiene isocianurato está sustancialmente libre de enlaces éster; o
 ii) el politioéter tiene una funcionalidad promedio de 2,1 a 2,8.

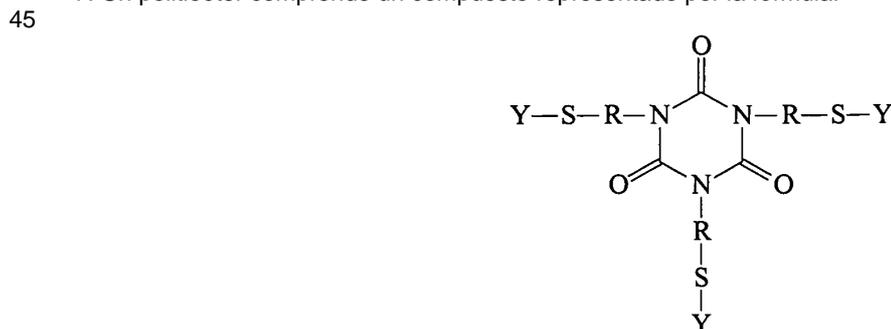
5. El politioéter de la reivindicación 1, en el que el dieno comprende un compuesto representado por la fórmula:



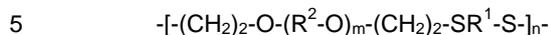
en la que R^5 es un grupo n-alquileo C_{2-6} , un grupo alquileo ramificado C_{2-6} , un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} , o $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-O-}]_q\text{-}(\text{-CH}_2\text{-})_r\text{-}$, en la que p es un número entero que tiene un valor que oscila de 2 a 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila de 1 a 5, y r es un número entero que tiene un valor que oscila de 2 a 10.

6. El politioéter de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 5, en el que el dieno es un diviniléter.

7. Un politioéter comprende un compuesto representado por la fórmula:



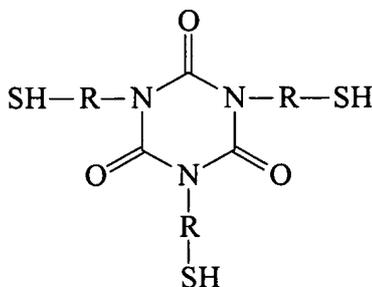
en la que: (A) cada Y, que puede ser igual o diferente, es una unidad de repetición que comprende un enlace tioéter; y (B) cada R representa un grupo de enlace divalente y puede ser igual o diferente, en donde cada Y incluye la estructura:



en la que:

- 10 R^1 se selecciona entre grupos $-[(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q(\text{CH}_2)_r-$;
 R^2 se selecciona entre grupos n-alquilenos C_2 a C_{10} , grupos alquilenos C_2 a C_6 ramificado, grupos cicloalquilenos C_6 a C_8 , grupos alquilocicloalquilenos C_6 a C_{14} , grupos heterocíclicos y $-[(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q(\text{CH}_2)_r-$;
X se selecciona entre átomos de O y átomos de S;
p es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;
15 r es un número entero de 2 a 10;
m tiene un valor de 0 a 10; y
n es un número entero de 1 a 60.

- 20 8. El politioéter de la reivindicación 7, en el que cada R representa un alquilenos de cadena lineal o ramificada.
9. Un tritio que contiene isocianurato y que tiene la fórmula:



- 25 en la que cada R, que puede ser igual o diferente, representa un grupo de enlace divalente que comprende un enlace de uretano.
10. Una composición que comprende el politioéter de la reivindicación 1 y al menos uno de un agente de curado y una carga.
30 11. Un vehículo aeroespacial que comprende al menos una abertura sellada con un sellante depositado de la composición de la reivindicación 10.