(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 732 896**

(51) Int. Cl.:

C08G 75/00	(2006.01)
B32B 27/34	(2006.01)
C08J 7/04	(2006.01)
C08F 8/34	(2006.01)
C08G 75/02	(2006.01)
C08L 63/00	(2006.01)
C08L 81/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2014** **PCT/US2014/023367**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014** **WO14150481**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014** **E 14721041 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019** **EP 2970591**

(54) Título: **Selladores curables mediante energía**

(30) Prioridad:

15.03.2013 US 201313833964

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

CAI, JUEXIAO y
LIN, RENHE

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 732 896 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

Selladores curables mediante energía

Campo

La presente divulgación se refiere a composiciones curables que contienen un politioéter terminado en tiol y un agente de curado poliepoxídico encapsulado. Las composiciones son útiles en aplicaciones de selladores aeroespaciales donde las composiciones exhiben una vida útil prolongada y pueden curarse tras la exposición al calor y/o la tensión mecánica.

Antecedentes

Los selladores útiles en aplicaciones aeroespaciales y otras aplicaciones deben satisfacer los exigentes requisitos mecánicos, químicos y ambientales. Los selladores se pueden aplicar a varias superficies que incluyen superficies metálicas, recubrimientos de imprimación, recubrimientos intermedios, recubrimientos terminados y recubrimientos envejecidos. En selladores como los descritos en la patente US-6.172.179, los politioéteres terminados en tiol y los agentes de curado de poliepoxi se hacen reaccionar para proporcionar selladores aeroespaciales curados.

El documento US 2007/0054128 divulga un sistema de imprimación epoxi-amina de múltiples componentes, que comprende un componente amina que comprende un politioéter.

El documento US 2008/0224098 divulga compuestos de resina de amina de politioéter y composiciones que comprenden los mismos.

El documento US 2006/0175005 se refiere a composiciones curables que comprenden polímeros de politioéter y poliepóxidos a base de ácido polibásico.

Li Yuan et.al. Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 2300-2306 investiga la estabilidad térmica de las resinas epoxi microencapsuladas con poli(urea-formaldehído)

B.J.Blaiszik et al. Polymer 50 (2005) 900-997, se refiere a microcápsulas rellenas con soluciones reactivas para materiales de autocurables.

En la práctica, las composiciones selladoras pueden proporcionarse como composiciones de dos partes en las que los politioéteres terminados en tiol y el poliepoxi se proporcionan como componentes separados, con el catalizador base en el componente de politioéter. Como alternativa, el catalizador base se puede proporcionar como un tercer componente, y el componente que contiene el politioéter terminado en tiol, el componente que contiene el poliepoxi y el componente que contiene el catalizador base se mezclan poco antes de su uso. Sin embargo, una vez que los componentes se mezclan, la reacción avanza, y dependiendo al menos en parte de la temperatura y del tipo de catalizador base, la vida útil se limita a menos de 12 horas.

Se desean formas de prolongar la vida útil de las composiciones de politioéter terminadas en tiol que emplean sustancias químicas de curado epoxi.

Sumario

En un primer aspecto, se proporcionan composiciones que comprenden (a) un politioéter terminado en tiol; (b) un poliepoxi encapsulado; y (c) un catalizador de amina.

En un segundo aspecto, se proporcionan composiciones formuladas como un sellador que comprenden (a) un politioéter terminado en tiol; (b) un poliepoxi encapsulado; y (c) un catalizador de amina.

En un tercer aspecto, se proporcionan métodos para sellar una abertura que comprenden (a) aplicar una composición selladora que comprende un politioéter terminado en tiol y un poliepoxi encapsulado a una o más superficies que definen una abertura; y (b) aplicar un esfuerzo para liberar el poliepoxi del encapsulante.

En un cuarto aspecto, se proporcionan aberturas selladas con una composición selladora de la presente divulgación.

Ahora se hace referencia a ciertas realizaciones de composiciones y métodos. Las realizaciones divulgadas no pretenden ser limitantes de las reivindicaciones

Descripción detallada

Definiciones

Un guion ("-") que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de unión para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, $-CONH_2$ está unido a otro resto químico a través del átomo de carbono.

"Alcanodiilo" se refiere a un grupo hidrocarburo acíclico, ramificado o de cadena lineal, saturado que tienen, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C_{1-18}), de 1 a 14 átomos de carbono (C_{1-14}), de 1 a 6 átomos de carbono (C_{1-6}), de 1 a 4 átomos de carbono (C_{1-4}), o de 1 a 3 átomos de hidrocarburo (C_{1-3}). Se apreciará que un alcanodiilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En ciertas realizaciones, el alcanodiilo es alcanodiilo C_{2-14}, alcanodiilo C_{2-10}, alcanodiilo C_{2-8}, alcanodiilo C_{2-6}, alcanodiilo C_{2-4}, y en ciertas realizaciones, alcanodiilo C_{2-3}. Los ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metano-diilo ($-CH_2-$), etano-1,2-diilo ($-CH_2CH_2-$), propano-1,3-diilo e iso-propano-1, 2-diilo (p.ej., $CH_2CH_2CH_2-$ y $-CH(CH_3)CH_2-$), butano-1,4-diilo ($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$), pentano-1,5-diilo ($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$), hexano-1,6-diilo ($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$), heptano-1,7-diilo, octano-1,8-diilo, nonano-1,9-diilo, decano-1,10-diilo, dodecano-1,12-diilo, y similares.

"Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en la presente memoria. En ciertas realizaciones, cada uno de los grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo es C_{3-6}, C_{5-6}, y en ciertas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En ciertas realizaciones, cada uno de los grupos alquilo y/o alcanodiilo es C_{1-6}, C_{1-4}, C_{1-3}, y en ciertas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo o etano-1,2-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcanocicloalcano C_{4-18}, alcanocicloalcano C_{4-16}, alcanocicloalcano C_{4-12}, alcanocicloalcano C_{4-8}, alcanocicloalcano C_{6-12}, alcanocicloalcano C_{6-10}, y en ciertas realizaciones, alcanocicloalcano C_{6-9}. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

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

Grupo "alquenilo" se refiere a un grupo $(R)_2C=C(R)_2$. En ciertas realizaciones, un grupo alquenilo tiene la estructura $-RC=C(R)_2$ donde el grupo alquenilo es un grupo terminal y está unido a una molécula más grande. En tales realizaciones, cada R puede seleccionarse de, por ejemplo, hidrógeno y alquilo C_{1-3}. En ciertas realizaciones, cada R es hidrógeno y un grupo alquenilo tiene la estructura $-CH=CH_2$.

"Alcoxi" se refiere a un grupo -OR donde R es alquilo como se define en la presente memoria. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. En ciertas realizaciones, el grupo alcoxi es alcoxi C_{1-8}, alcoxi $_{C1-6}$, alcoxi C_{1-4}, y en ciertas realizaciones, alcoxi C_{1-3}.

"Alquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo acíclico, ramificado o de cadena lineal, saturado, que tiene, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono, o de 1 a 3 átomos de carbono. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En ciertas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C_{2-6}, alquilo C_{2-4}, y en ciertas realizaciones, alquilo C_{2-3}. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo, y similares. En ciertas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C_{2-6}, alquilo C_{2-4}, y en ciertas realizaciones, alquilo C_{2-3}. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene al menos tres átomos de carbono.

"Cicloalcanodiilo" se refiere a un grupo hidrocarburo monocíclico o policíclico, saturado, dirradical. En ciertas realizaciones, el grupo cicloalcanodiilo es cicloalcanodiilo C_{3-12}, cicloalcanodiilo C_{3-8}, cicloalcanodiilo C_{3-6}, y en ciertas realizaciones, cicloalcanodiilo C_{5-6}. Los ejemplos de grupos cicloalcanodiilo incluyen ciclohexano-1,4-diilo, ciclohexano-1,3-diilo y ciclohexano-1,2-diilo.

"Cicloalquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo monorradical monocíclico o policíclico, saturado. En ciertas realizaciones, el grupo cicloalquilo es cicloalquilo C_{3-12}, cicloalquilo C_{3-8}, cicloalquilo C_{3-6}, y en ciertas realizaciones, cicloalquilo C_{5-6}.

"Heterocicloalcanodiilo" se refiere a un grupo cicloalcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono están reemplazados por un heteroátomo, como N, O, S o P. En ciertas realizaciones de heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona de N y O.

Se divulgan composiciones de politioéter terminadas en tiol curables que tienen una vida útil prolongada. En estos sistemas, el agente de curado poliepoxídico está protegido o encapsulado dentro de una microcápsula y se dispersa en la composición que contiene un politioéter terminado en tiol y un catalizador base. Tras la exposición, por

ejemplo, a una temperatura elevada y/o estrés mecánico, el poliepoxi se libera del encapsulante y reacciona con el politioéter terminado en tiol para formar una composición curada. En ciertas realizaciones, los sistemas proporcionan una vida útil superior a al menos 24 horas.

Agente de curado encapsulado

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen un politioéter terminado en tiol, un agente de curado de poliepoxi encapsulado y un catalizador base. Las composiciones de una parte tienen una vida útil de al menos 24 horas, al menos 3 días, al menos 1 semana, al menos dos semanas y, en ciertas realizaciones, al menos 4 semanas. La vida útil se refiere al tiempo durante el cual la composición se mantiene procesable de tal manera que la composición se puede aplicar para sellar superficies. El agente de curado poliepoxídico se puede liberar del encapsulante tras la aplicación de temperaturas elevadas, estrés mecánico y/o ultrasonidos. Tras la liberación del agente encapsulante, el agente de curado poliepoxídico reacciona con los politioéteres terminados en tiol para formar una composición selladora curada.

Los agentes de curado poliepoxídicos pueden encapsularse en una microcápsula como una solución o atraparse dentro de un sustrato poroso tal como materiales encapsulantes de matriz.

Las resinas poliepoxídicas encapsuladas se describen, por ejemplo, en Yuan et al., *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 2300-2306; Blaiszik et al., *Polymer*, 2009, 50, 990-997; y Jin et al., *Polymer*, 2011.12.005, y se utilizan en sistemas de polímeros autocurables. Las microcápsulas que contienen resinas epoxi como Epon® 815C y Epon® 828 se pueden preparar por polimerización in situ de ureaformaldehído (UF). Las microcápsulas pueden tener un diámetro, por ejemplo, de 100 µm a 300 µm, de 150 µm a 250 µm, u otras dimensiones. Los epoxis microencapsulados están disponibles comercialmente e incluyen un LT-81380, (Lipo Technologies). Dentro de la microcápsula, la resina epoxídica puede suspenderse en un disolvente no acuoso, como el hexano, o disolverse en un disolvente acuoso.

Para aplicaciones de selladores aeroespaciales, el epoxi se puede liberar de la microcápsula por exposición a temperatura elevada y/o a energía mecánica. El esfuerzo mecánico puede incluir, por ejemplo, fuerza de impacto, fuerza de corte, fuerza de rectificado y/o fuerza ultrasónica. El epoxi puede liberarse de la microcápsula a una temperatura inferior a 50 °C, inferior a 70 °C, inferior a 80 °C y, en ciertas realizaciones, inferior a 100 °C. Es deseable que el epoxi se libere a temperaturas más bajas pero por encima de la temperatura ambiente. La temperatura de liberación se puede determinar, por ejemplo, por la composición química de la matriz polimérica. La velocidad a la que se cura la composición selladora después de que el agente de curado epoxídico se libere de las microcápsulas se puede determinar por el grado de dispersión de las microcápsulas dentro de la composición selladora. Los ejemplos de epoxis adecuados para su uso en composiciones selladoras proporcionados por la presente divulgación incluyen, por ejemplo, poliepoxis tales como diepóxido de hidantoína, diglicidil éteres de bisfenol-A tales como Epon® 828 (Resolution Performance Products, LLC), diglicidil éter de bisfenol-F, epóxidos de tipo Novolac® como DEN® 438 (disponible de Dow), ciertas resinas insaturadas epoxidizadas y combinaciones de cualquiera de los anteriores. En ciertas realizaciones, un poliepoxi incluye una resina reactiva poliepoxídica a base de ácido dimérico, tal como se divulga, por ejemplo, en la Publicación de los Estados Unidos N.º 2009/0326167. En ciertas realizaciones, los agentes de curado adecuados incluyen diepóxido de hidantoína, diglicidil éteres de bisfenol-A como Epon® 828 (Resolution Performance Products, LLC), diglicidil éteres de bisfenol-F, epóxidos de tipo Novolac como DEN® 431 (Dow Plastics), resinas fenólicas insaturadas epoxidizadas y resinas epoxi a base de ácido dimérico. En ciertas realizaciones, un agente de curado poliepoxídico tiene un peso molecular de 100 Daltons a 2.500 Daltons, de 200 Daltons a 2.000 Daltons, de 400 Daltons a 1.500 Daltons, y en ciertas realizaciones de 500 Daltons a 1.000 Daltons.

Un poliepóxido se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos epoxi reactivos o una combinación de los mismos.

En ciertas realizaciones, un agente de curado poliepoxídico comprende un prepolímero con funcionalidad epoxi. Los ejemplos de prepolímeros con funcionalidad epoxi adecuados incluyen los compuestos poliformales con funcionalidad epoxi divulgados en la Solicitud de patente de los Estados Unidos N.º 13/050.988 y los compuestos de politioéter epoxifuncionales divulgados en la patente US-7.671.145. En general, cuando se usa como agente de curado, un prepolímero epoxi-funcional, este tiene un peso molecular de menos de 2.000 Daltons, menos de 1.500, Daltons, menos de 1.000 Daltons, y en ciertas realizaciones, menos de 500 Daltons.

En ciertas realizaciones, un agente de curado epoxídico comprende del 0,5 % en peso al 20 % en peso de la composición, del 1 % en peso al 10 % en peso, del 2 % en peso al 8 % en peso, del 2 % en peso al 6 % en peso, y en ciertas realizaciones, del 3 % en peso al 5 % en peso, donde el % en peso se basa en el peso total de sólidos de la composición.

Politioéteres terminados en tiol

Se divulgan ejemplos de politioéteres con funcionalidad tiol, por ejemplo, en la patente US-6.172.179. En ciertas realizaciones, un polímero de politioéter terminado en tiol comprende Permapol® P3.1E, disponible de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA. Otros ejemplos de politioéteres terminados en tiol se describen en la Publicación de solicitud de los Estados Unidos N.º 2011/0060091.

En ciertas realizaciones, un politioéter con funcionalidad tiol comprende:

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

$$-R^1-[-S-(CH_2)_2-O-[-R^2-O-]_m-(CH_2)_2-S-R^1]_n- \qquad (1)$$

en la que:

(i) cada R^1 se selecciona independientemente de un grupo n-alcanodiilo C_{2-10}, un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}, un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, un grupo heterocíclico, un grupo $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(CHR^3)_r]$, en el que cada R^3 se selecciona de hidrógeno y metilo;
(ii) cada R^2 se selecciona independientemente de un grupo n-alcanodiilo, C_{2-10}, un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}, un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, un grupo heterocíclico y un grupo $-[(-CH_2-)_s-X-]_q-(CH_2)_r-]$;
(iii) cada X se selecciona independientemente de O, S y un grupo $-NR^6$, en el cual R^6 se selecciona de H y un grupo metilo;
(iv) m varía de 0 a 50;
(v) n es un número entero que oscila entre 1 y 60;
(vi) s es un número entero de 2 a 6;
(vii) q es un número entero de 1 a 5; y
(viii) r es un número entero de 2 a 10.

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

$$HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1]_n-SH \qquad (2)$$

$$\{HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V'-\}_zB \qquad (2a)$$

en la que:

cada R^1 se selecciona independientemente de alcanodiilo C_{2-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, heterocicloalcanodiilo C_{5-8}, y $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, en la que:

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

cada X se selecciona independientemente de -O-, -S- y -NR-, en la que R se selecciona de hidrógeno y metilo;
cada R^2 se selecciona independientemente de alcanodiilo C_{1-10}, cicloalcanodiilo,C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, en la que s, q, r, R^3 y X son como se define para R^1;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;
B representa un núcleo de un agente polifuncionalizante, terminado en vinilo, z-valente $B(-V)_z$ en el que:

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

En ciertas realizaciones de Fórmula (2) y Fórmula (2a), R^1 es $-[(-CH_2-)_s-X-]_q-(CH_2)_r-$, donde s es 2, X es -O-, q es 2, r es 2, R^2 es etanodiilo, m es 2, y n es 9.

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

En ciertas realizaciones de Fórmula (2) y Fórmula (2a), R^1 es $-[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, y en ciertas realizaciones X es

-O- y en ciertas realizaciones, X es -S-.

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

En ciertas realizaciones de Fórmula (2) y Fórmula (2a), donde R^1 es $-[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, cada R^3 es hidrógeno, y en ciertas realizaciones, al menos un R^3 es metilo.

En ciertas realizaciones de Fórmula (2) y Fórmula (2a), cada R^1 es el mismo, y en ciertas realizaciones, al menos un R^1 es diferente.

Se pueden usar varios métodos para preparar politioéteres terminados en tiol de Fórmula (2) y Fórmula (2a). Ejemplos de polímeros de politioéter terminados en tiol adecuados, y métodos para su producción, se describen en la patente US-6.172.179 en la col. 2, línea 29 hasta col. 4, línea 22; col. 6, línea 39 hasta col. 10, línea 50; y col. 11, líneas 65 a col. 12, línea 22. Dichos politioéteres terminados en tiol pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos terminales tiol, o polifuncionales, es decir, polímeros ramificados tienen tres o más grupos terminales tiol. Los politioéteres terminados en tiol adecuados están comercializados, por ejemplo, como Permapol® P3.1E, de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

Se pueden producir politioéteres terminados en tiol adecuados haciendo reaccionar un éter divinílico o mezclas de éteres divinílicos con un exceso de ditiol o una mezcla de ditioles. Por ejemplo, los ditioles adecuados para su uso en la preparación de politioéteres terminados en tiol incluyen aquellos que tienen la Fórmula (3), otros ditioles divulgados en la presente memoria, o combinaciones de cualquiera de los ditioles divulgados en la presente memoria.

En ciertas realizaciones, un ditiol tiene la estructura de Fórmula (3):

$$HS-R^1-SH \qquad (3)$$

en la que:
R^1 se selecciona de alcanodiilo C_{2-6}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, heterocicloalcanodiilo C_{5-8}, y $-[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$;
en la que

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

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

En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (3), X se selecciona de O- y -S-, y por lo tanto $-[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$ en la Fórmula (3) es $-[(-CHR^3-)_s-O-]_q-(CHR^3)_r-$ o $-[(-CHR^3{}_2-)_s-S-]_q-(CHR^3)_r-$. En ciertas realizaciones, s y r son iguales, tal como donde s y r son ambos dos.

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

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

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

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

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

ciclohexilo.

Otros ejemplos de ditioles adecuados incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (en la fórmula (3), R^1 es $-[(-CH_2-)_s-X-]_q-(CH_2)_r-$, en la que s es 2, r es 2, q es 1, y X es -S-); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en Fórmula (3), R^1 es $-[(-CH_2-)_s-X-]_q-(CH_2)_r-$, en la que s es 2, q es 2, r es 2, y X es -O-); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la Fórmula (3), R^1 es $-[(-CH_2-)_s-X-]_q-(CH_2)_r-$, en la que es 2, r es 2, q es 1, y X es -O-). También es posible usar ditioles que incluyan ambos heteroátomos en la cadena principal de carbono y grupos alquilo colgantes, como los grupos metilo. Tales compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS sustituido con metilo, tal como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$, $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ y DMDS sustituido con dimetilo, tal como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CHCH_3CH_2-SH$ y $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$.

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

$$CH_z=CH-O-(-R^2-O-)_m-CH=CH2 \qquad (4)$$

donde R^2 en la Fórmula (4) se selecciona de un grupo n-alcanodiilo C_{2-6}, un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}, un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, y $-[(-CH_2-)_s-O-]_q-(-CH_2-)_r-$, donde s es un número entero que varía de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5, y r es un número entero de 2 a 10. En ciertas realizaciones de un éter divinílico de Fórmula (4) R^2 es un grupo n-alcanodiilo C_{2-6}, un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6}, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8}, un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, y en ciertas realizaciones, $-[(-CH_2-)_s-O-]_q-(-CH_2-)_r-$.

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

Los ejemplos de éteres divinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R^2 en la fórmula (4) es etanodiilo y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R^2 en la fórmula (4) es butanodiilo y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R^2 en la fórmula (4) es hexanodiilo y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R^2 en la fórmula (4) es etanodiilo y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R^2 en la fórmula (4) es etanodiilo y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R^2 en la Fórmula (4) es etanodiilo y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter; monómeros de trivinil éter, tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como pentaeritritol tetravinil éter; y combinaciones de dos o más de tales monómeros de éter polivinílico. Un éter polivinílico puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

En ciertas realizaciones, los éteres divinílicos en los que R^2 en la fórmula (4) es alcanodiilo C_{3-6} ramificado se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto polihidroxilado con acetileno. Los ejemplos de éteres divinílicos de este tipo incluyen compuestos en los que R^2 en la fórmula (4) es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo, tal como $-CH(CH_3)-$ (por ejemplo, mezclas de Pluriol® como el éter divinílico Pluriol® E-200 (BASF Corp.), para el cual R^2 en la fórmula (4) es etanodiilo y m es 3,8) o un etanodiilo sustituido con alquilo (por ejemplo, $-CH_2CH(CH_3)-$ tal como mezclas poliméricas de DPE que incluyen DPE-2 y DPE-3, International Specialty Products).

Otros éteres divinílicos útiles incluyen compuestos en los que R^2 en la fórmula (4) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiílo, tales como los que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

Se pueden usar dos o más tipos de monómeros de éter polivinílico de Fórmula (4). Así, en ciertas realizaciones, dos ditioles de Fórmula (3) y un monómero de éter polivinílico de Fórmula (4), un ditiol de Fórmula (3) y dos monómeros de éter polivinílico de Fórmula (4), dos ditioles de Fórmula (3) y dos monómeros de éter divinílico de Fórmula (4), y más de dos compuestos de uno o ambos Fórmula (3) y Fórmula (4), para producir varios politioéteres terminados en tiol.

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

En ciertas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, las cantidades relativas de ditioles y éteres divinílicos se seleccionan para producir politioéteres que tienen grupos tiol terminales. Así, un ditiol de Fórmula (3) o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes de Fórmula (3) se hacen reaccionar con un éter divinílico de Fórmula (4) o una mezcla de al menos dos éteres divinílicos diferentes de Fórmula (4) en cantidades relativas tales que la relación molar de grupos tiol a grupos vinilo es mayor de 1:1, tal como 1,1 a 2,0: 1,0.

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

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

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

$$B(\text{-}A\text{-}SH)_z \qquad (5)$$

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

Los agentes polifuncionalizantes adecuados para su uso en la preparación de tales compuestos terminados en tiol polifuncionales incluyen agentes trifuncionalizantes, es decir, compuestos en los que z es 3. Los agentes trifuncionalizantes adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanotritiol, tritioles que contienen isocianurato, y combinaciones de los mismos, como se divulga en la publicación de los Estados Unidos N.º 2010/0010133 en los párrafos [0102] - [0105]. Otros agentes polifuncionalizantes útiles incluyen trimetilolpropano trivinil éter y los politioles descritos en las patentes US-4.366.307; US-4.609.762 y US-5.225.472. También se pueden usar mezclas de agentes polifuncionalizantes.

Como resultado, los politioéteres terminados en tiol adecuados para su uso en realizaciones proporcionadas por la presente divulgación pueden tener un amplio intervalo de funcionalidad promedio. Por ejemplo, los agentes trifuncionalizantes pueden ofrecer funcionalidades promedio de 2,05 a 3,0, como de 2,1 a 2,6. Se pueden lograr intervalos más amplios de funcionalidad promedio mediante el uso de agentes polifuncionalizantes de funcionalidad tetrafuncional o superior. La funcionalidad también puede verse afectada como entenderán los expertos en la técnica por factores como la estequiometría.

Los politioéteres terminados en tiol que tienen una funcionalidad mayor de 2,0 pueden prepararse de una manera similar a los politioéteres terminados en tiol difuncionales descritos en la Publicación de los Estados Unidos N.º 2010/0010133. En ciertas realizaciones, los politioéteres pueden prepararse combinando (i) uno o más ditioles descritos en la presente memoria, con (ii) uno o más éteres divinílicos descritos en la presente memoria, y (iii) uno o más agentes polifuncionalizantes. La mezcla puede a continuación reaccionar, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, para proporcionar un politioéter terminado en tiol que tiene una funcionalidad mayor de 2,0.

Por lo tanto, en ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende el producto de reacción de los reactantes que comprende:

(a) un ditiol de Fórmula (3):

$$HS\text{-}R^1\text{-}SH \qquad (3)$$

en la que:
R^1 se selecciona de alcanodiilo C_{2-6}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-10}, heterocicloalcanodiilo C_{5-8}, y $-[-(CHR^3)_s\text{-}X\text{-}]_q\text{-}(CHR^3)_r-$; en la que:

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

(b) a un éter divinílico de Fórmula (4):

$$CH_z=CH-O-[-R^2-O-]_m-CH=CH_2 \qquad (4)$$

en la que:

cada R^2 se selecciona independientemente de alcanodiilo C_{1-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, en la que s, q, r, R^3 y X son como se ha definido antes;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60; y
p es un número entero de 2 a 6.

Y, en ciertas realizaciones, los reactantes comprenden (c) un compuesto polifuncional tal como un compuesto polifuncional B (-V)z, donde B, -V y z son como se definen en la presente memoria.

Los politioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación representan politioéteres terminados en tiol que tienen una distribución de peso molecular. En ciertas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol útiles pueden exhibir un peso molecular promedio en número que varía de 500 Daltons a 20.000 Daltons, en ciertas realizaciones, de 2.000 Daltons a 5.000 Daltons, y en ciertas realizaciones, de 3.000 Daltons a 4.000 Daltons. En ciertas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol útiles exhiben una polidispersidad (M_w/M_n; peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número que varía de 1 a 20, y en ciertas realizaciones, de 1 a 5. La distribución de peso molecular de los politioéteres terminados en tiol se puede caracterizar por cromatografía de permeación en gel.

Composiciones

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen (a) un politioéter terminado en tiol; (b) un poliepoxi encapsulado; y (c) un catalizador de amina. El politioéter terminado en tiol puede ser cualquiera de los divulgados en la presente memoria, y el poliepoxi encapsulado puede ser un poliepoxi encapsulado dentro de una cubierta polimérica, que se encapsula adicionalmente dentro de una cubierta polimérica.

En ciertas realizaciones, un catalizador de amina puede ser un catalizador de amina terciaria. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria adecuados incluyen, por ejemplo, N,N-dimetiletanolamina (DMEA), diaminobiciclooctano (DABCO), trietilendiamina (TEDA), bis(2-dimetilaminoetil) éter (BDMAEE), N-etilmorfolina, N'N'-dimetilpiperazina, N,N,N',N',N"-pentametil-dietilentriamina (PMDETA), N,N'-dimetilciclohexilamina (DMCHA), N,N-dimetilbencilamina (DMBA), N,N-dimetilcetilamina, N,N, N',N",N"-pentametil-dipropilen-triamina (PMDPTA), trietilamina y 1-(2-hidroxipropil)imidazol. Otros catalizadores de amina adecuados incluyen catalizadores de amidina como tetrametilguanidina (TMG), diazabiciclononeno (DBN), diazabiciclo undeceno (DBU) e imidazoles y guanidinas bicíclicas como 1,5,7-triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) y 1,5,7-triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-metil (MTBD).

En ciertas realizaciones, un catalizador de amina se selecciona de DBU, DABCO, y una combinación de los mismos.

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

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden, además de un politioéter terminado en tiol, o un producto de reacción de una cualquiera de las reacciones divulgadas en la presente memoria, o una combinación de cualquiera de los anteriores, uno o más aductos y/o prepolímeros que contienen azufre terminados en tiol adicionales. Un aducto y/o prepolímero que contiene azufre terminado en tiol puede ser cualquier polímero que tenga al menos un átomo de azufre en la unidad de repetición, incluidos, pero sin limitarse a, tioles poliméricos, politioles, tioéteres, politioéteres, poliformales y polisulfuros. Un “tiol”, como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto que comprende un grupo tiol 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, por ejemplo, de los tiogliceroles. Un politiol se refiere a un compuesto de este tipo que tiene más de un grupo SH, tal como un diol o tiol de funcionalidad superior. Tales grupos son normalmente terminales y/o colgantes, de manera que tienen un hidrógeno activo que es reactivo con otros grupos funcionales. Como se usa en la presente memoria, el término “polisulfuro” se refiere a cualquier compuesto que comprende un enlace azufre-azufre (-S-S-). Un politiol puede comprender tanto un azufre terminal como colgante (-SH) y un átomo de azufre no reactivo (-S- o -S-S-). Por lo tanto, el término politiol en general abarca politioéteres y polisulfuros. Los ejemplos de polímeros que contienen azufre adicionales útiles en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen, por ejemplo, los divulgados en las patentes US-6.172.179; US-6.509.418; y US-7.009.032; y en la Solicitud de los Estados Unidos N.º 2008/0200610. En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un politioéter que tiene la estructura:

$$-R^1-[-S-(CH_2)_2-O-[-R^2-O-]_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-$$

en la que R^1 se selecciona de alcanodiilo C_{2-6}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, cicloalquilalcanodiilo C_{6-10}, $-[(-CH_2-)_s-X-]_q-(-CH_2-)_r-$ y $-[(-CH_2-)_s-X-]_q-(-CH_2-)_r-$, en la cual al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo; R^2 se selecciona de alcanodiilo C_{2-6}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, cicloalquilalcanodiilo C_{6-10}, y $-[(-CH_2-)_s-X-]_q-(-CH_2-)_r-$; X se selecciona de O, S y $-NR^5-$, donde R^5 se selecciona de hidrógeno y metilo; m es un número entero de 0 a 10; n es un número entero de 1 a 60; 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. Tales politioéteres se describen en la patente US-6.172.179 en la col. 2, línea 29 hasta la col. 4, línea 34.

El uno o más polímeros que contienen azufre adicionales pueden ser difuncionales o multifuncionales, teniendo por ejemplo, de 3 a 6 grupos terminales, o una mezcla de los mismos.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden de 10 % en peso a 90 % en peso de un polímero que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación, de 20 % en peso a 80 % en peso, de 30 % en peso a 70 % en peso, y en ciertas realizaciones, de 40 % en peso a 60 % en peso, donde el % en peso se basa en el peso total de todos los componentes no volátiles de la composición (es decir, el peso seco).

Como se usa en la presente memoria, el término polisulfuro se refiere a un polímero que contiene uno o más enlaces disulfuro, es decir, enlaces [S-S], en la cadena principal del polímero y/o en posiciones colgantes en la cadena del polímero. En ciertas realizaciones, el polímero de polisulfuro tendrá dos o más enlaces azufre-azufre. Los polisulfuros adecuados están comercializados, por ejemplo, por Akzo Nobel y Toray Fine Chemicals con los nombres Thiokol-LP y Thioplast®. Los productos Thioplast® están disponibles en una amplia gama de pesos moleculares que varían, por ejemplo, desde menos de 1.100 hasta más de 8.000, siendo el peso molecular el peso molecular promedio en gramos por mol. En algunos casos, el polisulfuro tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 4.000. La densidad de reticulación de estos productos también varía, dependiendo de la cantidad de agente de reticulación utilizado. El contenido de -SH, es decir, el contenido de tiol o mercaptano, de estos productos también puede variar. El contenido de mercaptano y el peso molecular del polisulfuro pueden afectar la velocidad de curado del polímero, aumentando la velocidad de curado con el peso molecular.

Los prepolímeros poliformales útiles en aplicaciones de selladores aeroespaciales se divulgan, por ejemplo, en la Publicación de solicitud de los Estados Unidos N.º 2012/0234205 y en la Publicación de solicitud de los Estados Unidos N.º 2012/0238707.

En ciertas realizaciones, el polímero que contiene azufre se selecciona de un politioéter y un polisulfuro, y una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter, y en ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro. Un polímero que contiene azufre puede comprender una mezcla de diferentes politioéteres y/o polisulfuros, y los politioéteres y/o polisulfuros pueden tener la misma o diferente funcionalidad. En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre tiene una funcionalidad promedio de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3, y en ciertas realizaciones, de 2,05 a 2,5. Por ejemplo, un polímero que contiene azufre se puede seleccionar de un polímero difuncional que contiene azufre, un polímero trifuncional que contiene azufre, y una combinación de los mismos.

Propiedades

Para las aplicaciones de selladores aeroespaciales, es deseable que un sellador cumpla con los requisitos de Mil-S-22473E (Grado de Sellador C) con un espesor curado de 508 µm, presente un alargamiento mayor de 200 %, una resistencia a la tracción mayor de 1,7 Mpa, y una excelente resistencia al combustible, y mantenga estas propiedades en un amplio intervalo de temperatura de 20 °C a 182 °C.

En ciertas realizaciones, la composición curable tiene una vida útil de al menos 3 días, y en ciertas realizaciones, al menos 4 semanas a 25 °C.

En ciertas realizaciones, el poliepoxi puede liberarse del encapsulante tras la aplicación de una tensión térmica y/o mecánica durante menos de 30 segundos, menos de 1 minuto o menos de 2 minutos. La temperatura de liberación puede ser mayor de 50 °C, mayor de 70 °C, y en ciertas realizaciones, mayor de 90 °C. En ciertas realizaciones, la temperatura de liberación es de 50 °C a 200 °C, de 80 °C a 120 °C, y en ciertas realizaciones, de 90 °C a 120 °C. La temperatura elevada se puede aplicar con una fuente radiante, como un calentador infrarrojo, una placa calentada o mediante calentamiento inductivo. La temperatura elevada puede aplicarse a las superficies expuestas de una composición selladora o al sellador con las superficies ensambladas. La tensión mecánica incluye, por ejemplo, impacto, corte, rectificado y ultrasonidos. El poliepoxi puede liberarse de una microcápsula por fuerzas de cizallamiento durante la aplicación a las superficies a unir. El poliepoxi se puede liberar del encapsulante de la cubierta por impacto en las superficies ensambladas con el sellador aplicado. También, en ciertas realizaciones, se puede usar ultrasonido para romper la cubierta encapsulante para liberar el poliepoxi. Por ejemplo, la radiación ultrasónica puede dirigirse hacia el sellador y/o las superficies a las que se aplica el sellador durante un tiempo suficiente a una frecuencia apropiada para liberar el poliepoxi de las microcápsulas.

Formulaciones

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

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden uno o más de un promotor de la adhesión. Puede estar presente uno o más promotores de la adhesión adicionales en una cantidad de 0,1 % en peso a 15 % en peso de una composición, menos de 5 % en peso, menos de 2 % en peso, y en ciertas realizaciones, menos de 1 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Los ejemplos de promotores de la adhesión incluyen compuestos fenólicos, como la resina fenólica Methylon®, y organosilanos, como los silanos con función epoxi, mercapto o amino, como Silquest® A-187 y Silquest® A-1100. En la técnica se conocen otros promotores de la adhesión útiles.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más tipos diferentes cargas. Las cargas adecuadas incluyen las comúnmente conocidos en la técnica, incluidas las cargas inorgánicas, como el negro de carbono y el carbonato de calcio ($CaCO_3$), sílice, polvos poliméricos y cargas ligeras. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la patente US-6.525.168. En ciertas realizaciones, una composición incluye 5 % en peso a 60 % en peso de la carga o combinación de cargas, 10 % en peso a 50 % en peso, y en ciertas realizaciones, de 20 % en peso a 40 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir además uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, aceleradores, retardantes de la llama, promotores de la adhesión, disolventes, agentes de enmascaramiento, o una combinación de cualquiera de los anteriores. Como puede apreciarse, las cargas y los aditivos empleados en una composición pueden seleccionarse para que sean compatibles entre sí, así como también el componente polimérico, el agente de curado y el catalizador.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga de baja densidad. Como se usa en la presente memoria, baja densidad, cuando se usa con referencia a tales partículas significa que las partículas tienen una gravedad específica de no más de 0,7, en ciertas realizaciones no más de 0,25, y en ciertas realizaciones, no más de 0,1. Las partículas de carga ligeras adecuadas a menudo se incluyen dentro de dos categorías: microesferas y partículas amorfas. La gravedad específica de las microesferas puede variar de 0,1 a 0,7 e incluye, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliacrilatos y poliolefinas, y microesferas de sílice con tamaños de partículas que varían de 5 a 100 micrómetros y una gravedad específica de 0,25 (Eccospheres®). Otros ejemplos incluyen microesferas de alúmina/sílice que tienen tamaños de partículas en el intervalo de 5 a 300 micrómetros y una gravedad específica de 0,7 (Fillite®), microesferas de silicato de aluminio que tienen una gravedad específica de 0,45 a 0,7 (Z-Light®), microesferas de copolímero de polivinilideno recubiertas con carbonato de calcio con una gravedad específica de 0,13 (Dualite® 6001AE), y microesferas de copolímero de acrilonitrilo recubiertas con carbonato de calcio como Dualite® E135, con un tamaño de partícula promedio de 40 µm y una densidad de 0,135 g/c^3 (Henkel). Las cargas adecuadas para disminuir la gravedad específica de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas como las microesferas Expancel® (disponibles en AkzoNobel) o microesferas de polímeros de baja densidad Dualite® (disponibles en Henkel). En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga ligeras que comprenden una superficie exterior recubierta con un revestimiento delgado, como las descritas en la Publicación de los Estados Unidos N.º 2010/0041839 en los párrafos [0016] - [0052].

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

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

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden una carga eléctricamente conductora. La conductividad eléctrica y la efectividad del blindaje EMI/RFI se pueden transmitir a la composición incorporando materiales conductores dentro del polímero. Los elementos conductores pueden incluir, por ejemplo, partículas metálicas o metalizadas, telas, mallas, fibras y combinaciones de las mismas. El metal puede estar en forma de, por ejemplo, filamentos, partículas, escamas o esferas. Los ejemplos de metales incluyen cobre, níquel, plata, aluminio, estaño y acero. Otros materiales conductores que pueden usarse para impartir efectividad de blindaje de EMI/RFI a las composiciones de polímeros incluyen partículas o fibras conductoras que comprenden carbono o grafito. También se pueden usar polímeros conductores tales como politiofenos, polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno)vinileno, sulfuro de polifenileno, polifenileno y poliacetileno.

Los ejemplos de cargas eléctricamente no conductoras incluyen materiales tales como, pero sin limitarse a, carbonato de calcio, mica, poliamida, sílice de humo, polvo de tamiz molecular, microesferas, dióxido de titanio, tizas, negros alcalinos, celulosa, sulfuro de zinc, barita, óxidos térreos alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos y similares. Las cargas también incluyen materiales de alto espacio de banda tales como sulfuro de zinc y compuestos inorgánicos de bario. En ciertas realizaciones, una composición de base eléctricamente conductora puede comprender una cantidad de carga eléctricamente no conductora que varía de 2 % en peso a 10 % en peso basado en el peso total de la composición de base, y en ciertas realizaciones, puede variar de 3 % en peso a 7 % en peso. En ciertas realizaciones, una composición de agente de curado puede comprender una cantidad de carga eléctricamente no conductora que varía de menos del 6 % en peso y en ciertas realizaciones que varía de 0,5 % a 4 % en peso, basado en el peso total de la composición del agente de curado.

Las cargas utilizadas para impartir conductividad eléctrica y la efectividad del blindaje EMI/RFI a las composiciones de polímeros son bien conocidas en la técnica. Los ejemplos de cargas eléctricamente conductoras incluyen cargas a base de metales nobles eléctricamente conductores, tales como plata pura; metales nobles chapados en metal noble, como el oro chapado en plata; metales no nobles chapados en metal noble, como cobre chapado en plata, níquel o aluminio, por ejemplo, partículas de núcleo de aluminio chapadas en plata o partículas de cobre chapadas en platino; vidrio, plástico o cerámica chapados en metal noble, como microesferas de vidrio chapadas en plata, aluminio chapado en metal noble o microesferas plásticas chapadas en metal noble; mica chapada en metal noble; y otras cargas conductoras de metales nobles. Los materiales a base de metales no nobles también se pueden usar e incluyen, por ejemplo, materiales no metálicos chapados en metales no nobles, tales como partículas de hierro recubiertas con cobre o cobre chapado en níquel; metales no nobles, por ejemplo, cobre, aluminio, níquel, cobalto; metales no nobles chapados con metales no nobles, por ejemplo, grafito chapado en níquel y materiales no metálicos como el negro de humo y el grafito. Las combinaciones de cargas eléctricamente conductoras también se pueden usar para cumplir con la conductividad deseada, la efectividad del blindaje EMI/RFI, la dureza y otras propiedades adecuadas para una aplicación particular.

La forma y el tamaño de las cargas eléctricamente conductoras utilizadas en las composiciones de la presente divulgación pueden ser de cualquier forma y tamaño apropiados para impartir eficacia de blindaje EMI/RFI a la composición curada. Por ejemplo, las cargas pueden ser de cualquier forma que se use generalmente en la fabricación de cargas eléctricamente conductoras, incluidos las esféricas, en escamas, plaquetas, partículas, polvo, irregulares, fibra y similares. En ciertas composiciones selladoras de la divulgación, una composición de base puede comprender grafito recubierto con Ni como una partícula, polvo o escama. En ciertas realizaciones, la cantidad de grafito recubierto con Ni en una composición base puede variar de 40 % en peso a 80 % en peso, y en ciertas realizaciones puede variar de 50 % en peso a 70 % en peso, basado en el peso total de la composición de base. En ciertas realizaciones, una carga eléctricamente conductora puede comprender fibra de Ni. La fibra de Ni puede tener un diámetro de 10 µm a 50 µm y una longitud de 250 µm a 750 µm. Una composición de base puede comprender, por ejemplo, una cantidad de fibra de Ni que varía de 2 % en peso a 10 % en peso, y en ciertas realizaciones, de 4 % en peso a 8 % en peso, basado en el peso total de la composición de base.

Las fibras de carbono, particularmente las fibras de carbono grafitadas, también pueden usarse para impartir conductividad eléctrica a las composiciones de la presente divulgación. Las fibras de carbono formadas por métodos de pirólisis en fase de vapor y grafitadas por tratamiento térmico y que son huecas o sólidas con un diámetro de fibra que varía de 0,1 micrómetros a varios micrómetros, tienen una alta conductividad eléctrica. Como se divulga en la Patente US-6.184.280 las microfibras de carbono, los nanotubos o las fibrillas de carbono que tienen un diámetro exterior de menos de 0,1 µm a decenas de nanómetros se pueden usar como cargas eléctricamente conductoras. Un ejemplo de fibra de carbono grafitada adecuada para composiciones conductoras de la presente divulgación incluye Panex® 3OMF (Zoltek Companies, Inc., St. Louis, MO), una fibra redonda de 0,921 µm de diámetro que tiene una resistividad eléctrica de 0,00055 Ω-cm.

El tamaño de partícula promedio de una carga eléctricamente conductora puede estar dentro de un intervalo útil para impartir conductividad eléctrica a una composición a base de polímeros. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el tamaño de partícula de una o más cargas puede variar de 0,25 µm a 250 µm, en ciertas realizaciones puede variar de 0,25 µm a 75 µm, y en ciertas realizaciones puede variar de 0,25 µm a 60 µm. En ciertas realizaciones, la composición de la presente divulgación puede comprender Ketjen Black EC-600 JD (Akzo Nobel, Inc., Chicago, IL), un negro de humo eléctricamente conductor caracterizado por una absorción de yodo de 1000-11.500 mg/g (método de prueba J0/84-5), y un volumen de poro de 480-510 cm^3/100 g (absorción DBP, KTM 81-3504). En ciertas realizaciones, una carga de negro de carbón eléctricamente conductor es Black Pearls 2000 (Cabot Corporation, Boston, MA).

En ciertas realizaciones, se pueden usar polímeros eléctricamente conductores para impartir o modificar la conductividad eléctrica de las composiciones de la presente divulgación. Se sabe que los polímeros que tienen átomos de azufre incorporados en grupos aromáticos o adyacentes a dobles enlaces, como el sulfuro de polifenileno y el politiofeno, son eléctricamente conductores. Otros polímeros eléctricamente conductores incluyen, por ejemplo, polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno) vinileno y poliacetileno. En ciertas realizaciones, los polímeros que contienen azufre que forman una composición de base pueden ser polisulfuros y/o politioéteres. Como tales, los polímeros que contienen azufre pueden comprender grupos de azufre aromático y átomos de azufre adyacentes a los dobles

enlaces conjugados, tales como grupos vinilciclohexeno-dimercaptodioxaoctano, para mejorar la conductividad eléctrica de las composiciones de la presente divulgación.

Las composiciones de la presente divulgación pueden comprender más de una carga conductora eléctricamente y la más de una carga conductora eléctricamente puede ser de materiales o formas iguales o diferentes. Por ejemplo, una composición selladora puede comprender fibras de Ni eléctricamente conductoras y grafito chapados en Ni eléctricamente conductor en forma de polvo, partículas o escamas. La cantidad y el tipo de carga eléctricamente conductora pueden seleccionarse para producir una composición selladora que, cuando se cura, exhibe una resistencia de la lámina (resistencia de cuatro puntos) de menos de 0,50 Ω/cm^2, y en ciertas realizaciones, una resistencia de la lámina de menos de 0,15 Ω/cm^2. La cantidad y el tipo de carga también se pueden seleccionar para proporcionar un blindaje efectivo de EMI/RFI en un intervalo de frecuencia de 1 MHz a 18 GHz para una abertura sellada utilizando una composición selladora de la presente divulgación.

La corrosión galvánica de superficies metálicas diferentes y las composiciones conductoras de la presente divulgación pueden minimizarse o prevenirse añadiendo inhibidores de corrosión a la composición y/o seleccionando cargas conductoras apropiadas. En ciertas realizaciones, los inhibidores de la corrosión incluyen cromato de estroncio, cromato de calcio, cromato de magnesio y combinaciones de los mismos. Las patentes US-5.284.888 y US-5.270.364 divulgan el uso de triazoles aromáticos para inhibir la corrosión de las superficies de aluminio y acero. En ciertas realizaciones, se puede usar un neutralizador de oxígeno de sacrificio, tal como Zn, como inhibidor de la corrosión. En ciertas realizaciones, el inhibidor de la corrosión puede comprender menos del 10 % en peso del peso total de la composición eléctricamente conductora. En ciertas realizaciones, el inhibidor de la corrosión puede comprender una cantidad que oscila entre el 2 % en peso y el 8 % en peso del peso total de la composición eléctricamente conductora. La corrosión entre superficies metálicas diferentes también se puede minimizar o prevenir mediante la selección del tipo, la cantidad y las propiedades de las cargas conductoras que comprenden la composición.

En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol puede comprender de 50 % en peso a 90 % en peso de una composición, de 60 % en peso a 90 % en peso, de aproximadamente 70 % en peso a 90 % en peso, y en ciertas realizaciones, de 80 % en peso a 90 % en peso de la composición, donde el % en peso se basa en el peso total de sólidos secos de la composición.

Usos

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar, por ejemplo, en selladores, recubrimientos, encapsulantes y composiciones para relleno. Un sellador incluye una composición capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones operativas, 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. Una composición de recubrimiento incluye un recubrimiento que se aplica a la superficie de un sustrato para, por ejemplo, mejorar las propiedades del sustrato, como el aspecto, la adherencia, la humectabilidad, la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste, la resistencia al combustible y/o la resistencia a la abrasión. Una composición para macetas incluye un material útil en un sistema electrónico para proporcionar resistencia a golpes y vibraciones y para eliminar la humedad y los agentes corrosivos. En ciertas realizaciones, las composiciones selladoras proporcionadas por la presente divulgación son útiles, por ejemplo, como selladores aeroespaciales y como revestimientos para depósitos de combustible.

En ciertas aplicaciones, una composición selladora se utiliza para proporcionar un sello entre dos paneles como, por ejemplo, paneles de aluminio. Por ejemplo, en tales aplicaciones, el espesor curado del sellador puede ser de 508 µm y exhibir un alargamiento superior al 200 %, una resistencia a la tracción superior a 1,7 MPa, exhibir una excelente resistencia al combustible y ser térmicamente estable de -58 °C a 182 °C.

En ciertas realizaciones, el espesor del sellador curado puede ser de 127 µm a 1,02 mm, de 254 µm a 762 µm, de 381 µm a 635 µm y, en ciertas realizaciones, de 432 µm a 584 µm.

En ciertas realizaciones, la composición selladora no activada es estable durante al menos 24 horas, al menos 3 días, 4 días, al menos 8 días, al menos 12 días y, en ciertas realizaciones, al menos 16 días después de la formulación.

Es deseable que en el momento del uso previsto, el sistema se active rápidamente y a una temperatura y/o fuerza moderadas. Por ejemplo, cuando el sistema se activa térmicamente, el calor puede aplicarse durante menos de 200 segundos, menos de 150 segundos, menos de 100 segundos y, en ciertas realizaciones, menos de 50 segundos. En ciertas realizaciones, el epoxi se libera del encapsulante por ultrasonidos utilizando, por ejemplo, una presión de 207 KPa a 20 KHz durante 200 milisegundos. Como alternativa, se puede aplicar una fuerza de impacto, cortante y/o rectificado a una capa selladora entre dos paneles para activar el curado.

Las composiciones, incluidos los selladores, proporcionados por la presente divulgación pueden aplicarse a cualquiera de varios sustratos. Los ejemplos de sustratos a los que se puede aplicar una composición incluyen

metales como el titanio, el acero inoxidable y el aluminio, cualquiera de los cuales puede ser anodizado, imprimado, recubierto de manera orgánica o recubierto de cromato; epoxi; uretano; grafito; composite de fibra de vidrio; Kevlar®; acrílicos y policarbonatos. En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar a un recubrimiento sobre un sustrato, tal como un recubrimiento de poliuretano.

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

Además, se proporcionan métodos para sellar una abertura utilizando una composición proporcionada por la presente divulgación. Estos métodos comprenden, por ejemplo, aplicar una composición proporcionada por la presente divulgación a una superficie para sellar una abertura y curar la composición. En ciertas realizaciones, un método para sellar una abertura comprende (a) aplicar una composición selladora proporcionada por la presente divulgación a una o más superficies que definen una abertura, (b) ensamblar las superficies que definen la abertura, (c) aplicar energía para liberar el poliepoxi del encapsulante, y (d) curar el sellador, para proporcionar una abertura sellada. El curado del sellador incluye permitir que el sellador se cure a temperatura ambiente sin acelerar de manera afirmativa el proceso de curado. En ciertas realizaciones, los métodos comprenden a) aplicar una composición selladora proporcionada por la presente divulgación a una o más superficies que definen una abertura, y (b) aplicar energía para liberar el poliepoxi del encapsulante.

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

En ciertas realizaciones, una composición logra un curado libre de pegajosidad en menos de 6 horas, menos de 12 horas, menos de 18 horas, menos de 24 horas y en ciertas realizaciones, menos de 48 horas, después de que se haya liberado el poliepoxi del encapsulante.

Las composiciones curadas divulgadas en la presente memoria, tales como selladores curados, exhiben propiedades aceptables para su uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, es deseable que los selladores utilizados en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales exhiban las siguientes propiedades: resistencia al pelado superior a 35 N/cm en sustratos 3265B de la Especificación Aeroespacial (AMS) determinada en condiciones secas, después de la inmersión en JRF durante 7 días y después de la inmersión en una solución de NaCl al 3 % de acuerdo con las especificaciones de prueba AMS 3265B; resistencia a la tracción entre 2,07 MPa y 2,8 MPa; resistencia al desgarre superior a 87,6 N/cm; alargamiento entre 250 % y 300 %; y una dureza mayor de 40 Durómetro A. Estas y otras propiedades del sellador curado apropiadas para aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales se divulgan en la norma AMS 3265B. También es deseable que, cuando estén curadas, las composiciones de la presente divulgación utilizadas en aplicaciones de aeronáuticas y aeroespaciales exhiban un porcentaje de aumento de volumen no superior al 25 % después de la inmersión durante una semana a 60 °C y presión ambiental en JRF tipo I. Otras propiedades, intervalos y/o umbrales pueden ser apropiados para otras aplicaciones de selladores.

En ciertas realizaciones, por lo tanto, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión “resistente al combustible” significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, como un sellador, que exhibe un porcentaje de aumento de volumen de no más del 40 %, en algunos casos no más del 25 %, en algunos casos no más del 20 %, en otros casos no más del 10 %, después de la inmersión durante una semana a 60 °C y presión ambiente en el líquido de referencia de chorro (JRF) I de acuerdo con métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales) o AMS 3269 (Especificación de Material Aeroespacial). El líquido de referencia de chorro JRF Tipo I, empleado para determinar la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición: tolueno: 28 ± 1 % en volumen; ciclohexano (industrial): 34 ± 1 % en volumen; isooctano: 38 ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: 1 ± 0,005 % en volumen (véase AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989, § 3.1.1, etc., disponible en la SAE (Society of Automotive Engineers)).

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas en la presente memoria proporcionan un producto curado, como un sellador, que muestra un alargamiento a la tracción de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 2,8 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.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellador, que exhibe una

resistencia al cizallamiento de solapado de más de 1,4 MPa, tal como al menos 1,5 MPa, al menos 1,7 MPa y, en algunos casos, al menos 2,8 MPa, cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma SAE AS5127/1 párrafo 7.8.

En ciertas realizaciones, un sellador curado que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación cumple o excede los requisitos para selladores aeroespaciales según lo establecido en AMS 3277.

También se divulgan las aberturas, que incluyen aberturas de vehículos aeroespaciales, selladas con composiciones proporcionadas por la presente divulgación.

En ciertas realizaciones, una composición selladora conductora eléctricamente proporcionada por la presente divulgación exhibe las siguientes propiedades medidas a temperatura ambiente después de la exposición a 260 °C durante 24 horas: una resistividad superficial de menos de 1 ohmio/cuadrado, una resistencia a la tracción superior a 1,4 MPa, un alargamiento superior al 100 % y un fallo de cohesión del 100 % medid según la norma MIL-C-27725.

En ciertas realizaciones, un sellador curado proporcionado por la presente divulgación exhibe las siguientes propiedades cuando se cura durante 2 días a temperatura ambiente, 1 día a 60 °C y 1 día a 93 °C: una dureza seca de 49, una resistencia a la tracción de 3,0 MPa y una elongación del 266 %; y después de 7 días en JRF, una dureza de 36, una resistencia a la tracción de 2,2 MPa y una elongación de 247 %.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación exhiben una dureza Shore A (curado de 7 días) mayor de 10, mayor de 20, mayor de 30, y en ciertas realizaciones, mayor de 40; una resistencia a la tracción mayor de 69 KPa, mayor de 690 KPa, mayor de 1,4 MPa y en ciertas realizaciones, mayor de 3,4 MPa; un alargamiento mayor de 100 %, mayor de 200 %, mayor de 500 % y, en ciertas realizaciones, mayor de 1.000 %; y un hinchamiento después de la exposición a JRF (7 días) menos del 20 %.

Ejemplos

Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se ilustran adicionalmente mediante referencia a los siguientes ejemplos, que describen composiciones que incluyen politioéteres terminados en tiol y epoxis encapsulados y los usos de tales composiciones. Será evidente para los expertos en la materia que pueden practicarse muchas modificaciones, tanto de los materiales como de los métodos, sin apartarse del alcance de la divulgación.

Ejemplo 1

Composición de sellador epoxi microencapsulado

La mezcla se realizó en un recipiente de plástico con tapa. Se añadieron al recipiente Permapol® P3.1E (15,58 g, un politioéter terminado en tiol disponible de PRC-Desoto International, Inc, Sylmar, CA), carbonato de calcio (8,00 g), trietilendiamina (0,231 g) y Lipocapsule™ LT-81381 (3,64 g, una resina epoxi encapsulada, disponible en Lipo Technologies). El recipiente se colocó en un mezclador de velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm.

Se dejó una porción del material mezclado dentro del recipiente de plástico a temperatura ambiente. Después de 4 semanas, la mezcla permaneció líquida y no se observó curado. Una segunda porción del material mezclado se molió en un mortero de porcelana durante 30 minutos. El material formó un elastómero sólido después de 3 semanas con un valor de dureza de 15 Shore A. Se aplicó una tercera porción del material mezclado sobre la rosca de un tornillo. El tornillo se atornilló en la tuerca correspondiente. Mediante la cizalla mecánica asociada con el enhebrado, el material formó un elastómero sólido en 24 horas.

El elastómero sólido se sumergió adicionalmente en el Fluido de referencia de chorro Tipo I durante 7 días a 60 °C. El aumento de volumen fue del 24 % y la pérdida de peso fue del 3,4 %, medida según SAE AS 5127.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende:

(a) un politioéter terminado en tiol;
(b) un poliepoxi encapsulado; y
(c) un catalizador de amina.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el politioéter terminado en tiol comprende la estructura de Fórmula (1);

$$-R^1-[-S-(CH_2)_2-O-[-R^2-O-]_m-(CH_2)_2-S-R^1]_n- \qquad (1)$$

en la que:

cada R^1 comprende independientemente alcanodiilo C_{2-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, heterocicloalcanodiilo C_{5-8}, o $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, en la que:

s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 0 a 5;
r es un número entero de 2 a 10;
cada R^3 comprende independientemente hidrógeno o metilo; y
cada X se selecciona independientemente de -O-, -S- y $-NR^6-$, en la que R^6 se selecciona de hidrógeno y metilo;

cada R^2 comprende independientemente alcanodiilo C_{1-10}, cicloalcanodiilo, C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} o $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, en la que s, q, r, R^3 y X son como se define para R^1;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60; y
p es un número entero de 2 a 6.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el politioéter terminado en tiol (a) comprende un politioéter terminado en tiol de Fórmula (2), un politioéter terminado en tiol de Fórmula (2a), o una combinación de los mismos:

$$HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1]_n-SH \qquad (2)$$

$$\{HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V'-\}_zB \qquad (4a)$$

en las que:
cada R^1 comprende independientemente alcanodiilo C_{2-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14}, heterocicloalcanodiilo C_{5-8} o $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, en la que:

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

cada R^2 comprende independientemente alcanodiilo C_{1-10}, cicloalcanodiilo C_{6-8}, alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} o $-[(-CHR^3-)_s-X-]_q-(-CHR^3-)_r-$, en la que s, q, r, R^3 y X son como se define para R^1;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;
B representa un núcleo de un agente polifuncionalizante, terminado en vinilo, z-valente $B(-V)_z$ en el que:

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

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliepoxi encapsulado se libera del encapsulante mediante la aplicación de energía seleccionada de calor, una fuerza mecánica, ultrasonidos, o una combinación de cualquiera de los anteriores.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliepoxi encapsulado se libera del encapsulante a una temperatura de 80 °C a 120 °C.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliepoxi comprende un poliepoxi que tiene un peso molecular de 200 Daltons a 2.000 Daltons.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que el catalizador de amina comprende 1,8-diazabicicloundec-7-eno (DBU), 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO), isoforona diamina (IPDA), una amina primaria C_{6-10}, o una combinación de cualquiera de los anteriores.

8. La composición de la reivindicación 1, que comprende un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol adicional.

9. La composición de la reivindicación 8, en la que el prepolímero que contiene azufre terminado en tiol adicional comprende un politioéter terminado en tiol, un polisulfuro terminado en tiol, un poliformal terminado en tiol, o una combinación de cualquiera de los anteriores.

10. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliepoxi está contenido dentro de una microcápsula.

11. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición se **caracteriza por** una vida útil de al menos 24 horas.

12. La composición de la reivindicación 1, formulada como un sellador.

13. Un método para sellar una abertura, que comprende:

(a) aplicar la composición selladora de la reivindicación 12 a una o más superficies que definen una abertura; y
(b) aplicar energía para liberar el poliepoxi del encapsulante.

14. El método de la reivindicación 13, en el que la energía térmica se aplica para liberar el poliepoxi.

15. Una abertura sellada con la composición selladora de la reivindicación 12.