

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 700**

51 Int. Cl.:

C08G 75/00	(2006.01)	C08L 81/00	(2006.01)
B05D 3/06	(2006.01)	C08L 81/02	(2006.01)
C08F 2/50	(2006.01)		
C08J 7/04	(2006.01)		
C08K 3/00	(2008.01)		
C08G 65/00	(2006.01)		
C08K 5/3492	(2006.01)		
C08G 75/12	(2006.01)		
C09J 181/02	(2006.01)		
C08L 71/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2015 PCT/US2015/064005**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16090253**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2015 E 15826216 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3227358**

54 Título: **Métodos para preparar selladores curados mediante radiación actínica y composiciones relacionadas**

30 Prioridad:

04.12.2014 US 201414560565

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 745 700 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

Métodos para preparar selladores curados mediante radiación actínica y composiciones relacionadas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos para la preparación de un sellador curado, tales como un sellador aeroespacial, a través del uso de radiación actínica. La presente invención también se refiere a composiciones adecuadas para su uso en tales métodos.

10

Antecedentes de la invención

Los compuestos que contienen azufre terminados en tiol se conocen por ser muy adecuados para su uso en diversas aplicaciones, tales como composiciones de sellador aeroespacial debido, en gran parte, a su naturaleza resistente al combustible después de la reticulación. Otras propiedades deseables para las composiciones de sellador aeroespacial incluyen flexibilidad a baja temperatura, tiempo de curado corto (el tiempo requerido para alcanzar una resistencia predeterminada) y resistencia a temperatura elevada, entre otras. Las composiciones de sellador que exhiben al menos algunas de estas características y que contienen compuestos que contienen azufre terminados en tiol se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números

20

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. El documento de Patente US 2012/040103 A1 se refiere a composiciones de sellador que comprenden un polímero terminado en tiol y un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre. La composición puede contener además un polieno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialililo.

25

El documento de Patente US 2012/0040104 A1 se refiere a composiciones de sellador que comprenden un politioéter terminado en tiol y un polieno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialililo. Un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre puede estar presente como un componente adicional.

30

El documento de Patente US 8.513.339 se refiere a una composición de sellador que comprende un promotor de la adhesión específico que contiene azufre y un polímero que contiene azufre terminado en tiol que puede ser un politioéter terminado en tiol. En ciertas realizaciones la composición comprende además un polieno tal como un polivinil éter. También se piensa un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre como un componente opcional.

35

Los documentos de Patente US 2013/0284359 A1 y WO 2014/066039 A1 se refieren a un tapón de sellado que comprende una composición de sellador que está ampliamente definida como que comprende un politioéter terminado en tiol y un compuesto terminado en alqueno. Se especifica que el compuesto terminado en alqueno puede comprender un polivinil éter y/o un compuesto de polialililo. De acuerdo con una realización, la composición de sellador sin curar puede comprender además un silano etilénicamente insaturado.

40

De ese modo, se desean composiciones de sellador que sean de almacenamiento estable pero, cuando se apliquen a un sustrato, se puedan curar rápidamente para formar un sellador curado que tenga las características descritas anteriormente. La presente invención se realizó en vista de lo indicado anteriormente.

45

Sumario de la invención

En ciertos aspectos, la presente invención se refiere a métodos para la preparación de una composición de sellador curado que comprende: (a) depositar una composición de sellador sin curar sobre un sustrato; y (b) exponer la composición de sellador sin curar a radiación actínica para proporcionar un sellador curado. En estos métodos, la composición de sellador sin curar comprende: (i) un politioéter terminado en tiol; y (ii) un polieno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialililo.

50

En otros aspectos, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden: (a) un politioéter terminado en tiol; y (b) una composición de polieno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialililo. En estas composiciones, está presente una cantidad estequiométrica básicamente equivalente de grupos tiol con respecto a grupos eno.

55

En aún otros aspectos, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden: (a) un politioéter terminado en tiol; (b) un polieno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialililo; y (c) un fotoiniciador.

60

En otro aspecto, se proporcionan composiciones sin reaccionar que comprenden: (a) un politioéter terminado en tiol; (b) un polieno que comprende un compuesto de polivinil éter; (c) un vinil éter con funcionalidad hidroxilo; y (d) un aducto de silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, en el que el aducto de silano etilénicamente insaturado que contiene azufre comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden (i) un mercaptosilano, y (ii) un polieno.

65

En otro aspecto, se proporcionan selladores curados preparados mediante el curado de composiciones proporcionadas por la presente invención.

- 5 En otro aspecto, se desvelan métodos para la preparación de un sellador curado que comprenden: (a) depositar la composición de la reivindicación 17 sobre un sustrato; y (b) exponer la composición de sellador sin reaccionar a radiación actínica para proporcionar un sellador curado.

10 La presente invención también se refiere, entre otros, a selladores depositados a partir de tales métodos y composiciones.

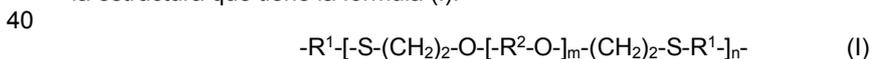
Descripción detallada de la invención

15 A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que se exponen en el amplio ámbito de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se exponen de forma tan precisa como es posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene de forma inherente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

20 Además, se ha de entender que cualquier intervalo numérico indicado en el presente documento se pretende que incluya todos los subintervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" se pretende que incluya todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.

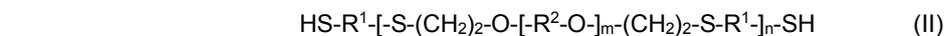
25 Como se indica, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a métodos para la preparación de un sellador curado. Estos métodos comprenden depositar una composición de sellador sin curar sobre un sustrato. La composición de sellador sin curar se puede depositar en cualquiera de diversos sustratos. Los sustratos habituales pueden incluir titanio, acero inoxidable, aluminio, las formas analizadas, imprimada, con revestimiento orgánico y con revestimiento de cromato del mismo, epoxi, uretano, grafito, material compuesto de fibra de vidrio, Kevlar®, compuestos acrílicos y policarbonatos. La composición de sellador sin curar se puede depositar sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior, tal como una capa de imprimación o un sellador aplicado anteriormente.

35 Las composiciones de sellador sin curar que se usan en los métodos de la presente invención comprenden un politioéter terminado en tiol. Como se usa en el presente documento, el término "politioéter" se refiere a compuestos que comprenden al menos dos uniones tioéter, es decir, uniones "-C-S-C-". Los politioéteres terminados en tiol y los métodos para su producción, que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, los que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.366.307 de la columna 3, línea 7 a la columna 9, línea 51 y en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179 de la columna 5, línea 42 a la columna 12, línea 7. Por lo tanto, en ciertas realizaciones el politioéter terminado en tiol comprende un politioéter que incluye la estructura que tiene la fórmula (I):



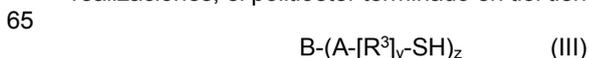
45 en la que: (1) cada R^1 representa independientemente un grupo n-alquileo C_{2-6} , alquileo ramificado C_{2-6} , cicloalquileo C_{6-8} o alquilocicloalquileo C_{6-10} , $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ o $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ en las que al menos una unidad $-CH_2-$ esta sustituida con un grupo metilo, en la que (i) cada X se selecciona independientemente entre O, S y $-NR^6-$, en la que R^6 representa H o metilo; (ii) p es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 6; (iii) q es un número entero que tiene un valor que varía de 0 a 5; y (iv) r es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 10; (2) cada R^2 representa independientemente un grupo n-alquileo C_{2-6} , alquileo ramificado C_{2-6} , cicloalquileo C_{6-8} o alquilocicloalquileo C_{6-10} , o $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en la que (i) cada X se selecciona independientemente entre O, S y $-NR^6-$, en la que R^6 representa H o metilo; (ii) p es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 6; (iii) q es un número entero que tiene un valor que varía de 0 a 5; y (iv) r es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 10; (3) m es un número racional de 0 a 10; y (4) n es un número entero que tiene un valor que varía de 1 a 60. Tales politioéteres y métodos para su producción se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179.

55 Más particularmente, en ciertas realizaciones, el politioéter terminado en tiol tiene una estructura de acuerdo con la fórmula (II):



en la que R^1 , R^2 , m y n son como se han descrito anteriormente con respecto a la fórmula (I).

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



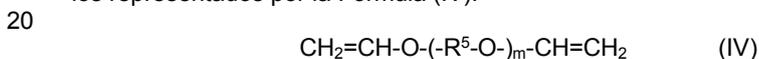
en la que: (1) A representa una estructura de acuerdo con la fórmula (I); (2) y es 0 o 1; (3) R³ representa un enlace sencillo cuando y = 0 y -S-(CH₂)₂-[O-R²]_m-O- cuando y = 1; (4) z es un número entero de 3 a 6; y (5) B representa un resto de valencia z de un agente de polifuncionalización.

5 Se desvelan métodos adecuados para la preparación de tales polímeros de politioéter polifuncionalizados, por ejemplo, en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179 de la columna 7, línea 38 a la columna 12, línea 7.

10 Las composiciones de sellador sin curar que se usan en los métodos de la presente invención también comprenden un polieno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo. Como se usa en el presente documento, el término "polieno" se refiere a un compuesto que contiene al menos dos dobles enlaces carbono-carbono (C=C).

15 En ciertas realizaciones, el compuesto de polialilo presente en la composición de sellador sin curar comprende un compuesto de trialilo, que se refiere a compuestos que comprenden tres grupos alilo (C=C-C) y que incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC) y isocianurato de trialilo (TAIC).

En ciertas realizaciones, el polieno comprende un polivinil éter. Los polivinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, los representados por la Fórmula (IV):



25 donde R⁵ en la fórmula (IV) es un grupo n-alquileo C₂₋₆, un grupo alquileo ramificado C₂₋₆, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, o -[(CH₂)_p-O]_q-(CH₂)_r, donde p es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 6, q es un número entero que tiene un valor que varía de 1 a 5, y r es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 10.

30 Los materiales de fórmula (IV) son divinil éteres. Los divinil éteres adecuados incluyen los compuestos que tienen al menos un grupo oxialquileo, tal como de 1 a 4 grupos oxialquileo, es decir, los compuestos en los que m en la fórmula (IV) es un número entero de 1 a 4. En algunos casos, m en la fórmula (IV) es un número entero de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de divinil éter disponibles en el mercado para producir los polímeros de la presente invención. Tales mezclas se caracterizan por un valor medio no entero para el número de unidades de oxialquileo por molécula. De ese modo, m en la fórmula (IV) también puede adoptar valores de números racionales entre 0 y 10,0, tales como entre 1,0 y 10,0, entre 1,0 y 4,0, o entre 2,0 y 4,0.

35 Los monómeros de divinil éter adecuados para su uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R en la fórmula (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 y las mezclas de los mismos. En algunos casos, se pueden usar monómeros de trivinil éter, tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncional, tales como pentaeritritol tetravinil éter; y las mezclas de dos o más de tales monómeros de polivinil éter. El material de polivinil éter puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

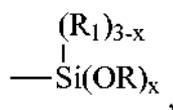
45 Los divinil éteres útiles en los que R en la fórmula (IV) es alquileo ramificado C₂₋₆ se pueden preparar haciendo reaccionar un poli-hidroxi compuesto con acetileno. Algunos compuestos a modo de ejemplo de este tipo incluyen los compuestos en los que R en la fórmula (IV) es un grupo metileno sustituido con alquilo tal como -CH(CH₃)- (por ejemplo, las mezclas "PLURIOL®" tales como divinil éter PLURIOL®E-200 (BASF Corp. de Parsippany, N.J.), para las que R en la fórmula (IV) es etileno y m es 3,8) o un etileno sustituido con alquilo (por ejemplo -CH₂CH(CH₃)- tales como las mezclas poliméricas "DPE" que incluyen DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products de Wayne, N.J.)).

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

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

60 En ciertas realizaciones, la composición de sellador sin curar que se usa en los métodos de la presente invención también comprende un silano etilénicamente insaturado tal como, por ejemplo, un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que se ha mostrado que, en al menos algunos casos, mejora la adhesión de un sellador curado formado mediante los métodos de la presente invención a un sustrato de metal (en un grado mayor que el conseguido cuando se usa un promotor de la adhesión convencional, tales como los que se describen posteriormente). Como se usa en el presente documento, la expresión "silano etilénicamente insaturado que contiene azufre" se refiere a un compuesto molecular que comprende, en la molécula, (i) al menos un átomo de

azufre (S), (ii) al menos un, en algunos casos al menos dos, enlace carbono-carbono etilénicamente insaturado, tal como dobles enlaces carbono-carbono (C=C); y (iii) al menos un grupo silano (



5 en el que R y R₁ representan cada uno independientemente un grupo orgánico y x es 1, 2 o 3).

En ciertas realizaciones, el silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que es adecuado para su uso en las composiciones de sellador sin curar que se usan en los métodos de la presente invención, comprende por sí mismo el producto de reacción de reactivos que comprenden: (i) un mercaptosilano, y (ii) un polieno. Como se usa en el presente documento, el término "mercaptosilano" se refiere a un compuesto molecular que comprende, en la molécula, (i) al menos un grupo mercapto (-SH), y (ii) al menos un grupo silano (como se ha definido anteriormente). Los mercaptosilanos adecuados incluyen, por ejemplo, los que tienen una estructura de acuerdo con la fórmula (V):



en la que: (i) R es un grupo orgánico divalente; (ii) R' es hidrógeno o un grupo alquilo; (iii) R₁ es hidrógeno o un grupo alquilo; y (iv) m es un número entero de 0 a 2.

20 Algunos ejemplos específicos de mercaptosilanos, que son adecuados para su uso en la preparación de los silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre adecuados para su uso en la presente invención, incluyen, sin limitación, γ -mercaptopropiltrimetoxisilano, γ -mercaptopropiltriethoxisilano, γ -mercaptopropilmetildimetoxisilano, γ -mercaptopropilmetildietoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptometiltriethoxisilano, y similar, incluyendo las combinaciones de los mismos.

25 En ciertas realizaciones, el polieno que se usa para preparar los silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre adecuados para su uso en la presente invención comprende un trieno, que se refiere a un compuesto que contiene tres dobles enlaces carbono-carbono, tal como es el caso de los compuestos de trialilo que se han mencionado anteriormente.

30 Los Ejemplos en el presente documento ilustran un método adecuado para la producción de los silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre adecuados para su uso en la presente invención. En ciertas realizaciones, el polieno comprende un trieno, tal como uno o más de los compuestos de trialilo anteriores, y el mercaptosilano y el trieno se hacen reaccionar conjuntamente en cantidades relativas tales que el producto de reacción resultante comprenda teóricamente una media de al menos dos grupos etilénicamente insaturados por molécula.

35 Las composiciones de la presente invención contendrán a menudo una cantidad estequiométrica básicamente equivalente de grupos tiol con respecto a grupos "eno" con el fin de obtener un sellador curado que tenga propiedades de sellado aceptables como se describen en el presente documento tras la exposición de la composición a radiación actínica. Como se usa en el presente documento, "equivalente básicamente estequiométrico" significa que el número de grupos tiol y de grupos "eno" presentes en las composiciones difieren en no más de un 10 % los unos de los otros, en algunos casos, no más de un 5 % o, en algunos casos, no más de un 1 % o no más de un 0,1 %. En algunos casos, el número de grupos tiol y de grupos "eno" presentes en la composición es igual. Además, como se entenderá, la fuente de grupos "eno" en las composiciones de la presente invención puede incluir el propio silano etilénicamente insaturado (si se usa) así como el otro polieno o polienos que se incluyen en la composición. En ciertas realizaciones, el silano etilénicamente insaturado que se ha descrito anteriormente está presente en una cantidad de un modo tal que de un 0,1 a un 30, tal como de un 1 a un 30 o, en algunos casos, de un 10 a un 25 por ciento del número total de grupos etilénicamente insaturados presentes en la composición sean parte de una molécula de silano etilénicamente insaturado, basándose en el número de grupos etilénicamente insaturados en la composición.

40 Como se indica, los métodos de la presente invención comprenden exponer la composición de sellador sin curar a radiación actínica para proporcionar un sellador curado. En ciertas realizaciones, en particular cuando el sellador curado se va a formar por exposición de la composición de sellador sin curar que se ha descrito anteriormente a radiación UV, la composición también comprende un fotoiniciador. Como se entenderá por parte de los expertos en la materia, un fotoiniciador absorbe radiación ultravioleta y la transforma en un radical que inicia la polimerización. Los fotoiniciadores se clasifican en dos grupos principales basándose en el modo de acción, ya sean cualquiera de los dos o ambos los que se usen en las composiciones que se describen en el presente documento. Los fotoiniciadores de tipo escisión incluyen acetofenonas, α -aminoalquilfenonas, éteres de benzoína, oximas de benzoílo, óxidos de acilfosfina y óxidos de bisacilfosfina y las mezclas de los mismos. Los fotoiniciadores de tipo abstracción incluyen benzofenona, cetona de Michler, tioxantona, antraquinona, alcanforquinona, fluorona,

cetocumarina y las mezclas de los mismos.

Algunos ejemplos no limitantes específicos de fotoiniciadores que se pueden usar en la presente invención incluyen bencilo, benzoína, benzoína metil éter, benzoína isobutil éter benzofenol, acetofenona, benzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)benzofenona, dietoxiacetofenona, fluoronas, por ejemplo, la serie H-Nu de iniciadores que está disponible en Spectra Group Ltd., 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiclohexil fenil cetona, 2-isopropiltioxantona, α -aminoalquilfenona, por ejemplo, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona, óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenil fosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)fenil fosfina, óxido de 2,6-diclorobenzoildifenilfosfina, y óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, por ejemplo, óxido de bis(2,6-dimetiloxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, y óxido de bis(2,6-diclorobenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, y las mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, las composiciones que se describen en el presente documento comprenden de un 0,1 hasta un 15 por ciento en peso de fotoiniciador o, en algunas realizaciones, de un 0,1 hasta un 10 por ciento en peso o, en otras realizaciones más, de un 0,1 hasta un 5 por ciento en peso de fotoiniciador basado en el peso total de la composición.

Las cargas que son útiles en ciertas realizaciones de las composiciones que se describen en el presente documento incluyen las que se usan habitualmente en la técnica, que incluyen cargas inorgánicas convencionales tales como sílice ahumada, carbonato de calcio (CaCO_3), y negro de humo, así como cargas ligeras. Las cargas que son básicamente transparentes a la radiación ultravioleta, tales como sílice ahumada, pueden ser particularmente útiles en algunas realizaciones. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.525.168 en la columna 4, líneas 23-55 y las que se describen en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º US 2010-0041839 A1 de [0016] a [0052].

En algunas realizaciones, las composiciones que se describen en el presente documento incluyen una carga fotoactiva. Como se usa en el presente documento, la expresión "carga fotoactiva" se refiere a una carga que comprende un material que es fotoexcitable después de la exposición a, y la absorción de, radiación ultravioleta y/o visible. Un material fotoactivo es un material que, cuando se expone a luz que tiene mayor energía que la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia del cristal, causa la excitación de electrones en la banda de valencia para producir un electrón de conducción que de ese modo deja atrás un hueco en una banda de valencia particular. A modo de ejemplo, pero no limitante, las cargas fotoactivas adecuadas para su uso en ciertas composiciones que se describen en el presente documento son óxidos de metales, tales como, por ejemplo, óxido de cinc, óxido de estaño, óxido férrico, trióxido de dibismuto, trióxido de tungsteno, dióxido de titanio (incluyendo las formas cristalinas de brookita, anatasa, y/o rutilo del dióxido de titanio), y las mezclas de los mismos.

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

Además de los ingredientes indicados anteriormente, ciertas composiciones de la invención pueden incluir opcionalmente uno o más de los siguientes: colorantes (incluyendo colorantes fotoactivos), materiales tixotrópicos, promotores de la adhesión convencionales, retardantes, disolventes y agentes de enmascaramiento, entre otros componentes.

Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/o otra opacidad y/o otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al revestimiento en cualquier forma adecuada, tal como en forma de partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o copos. Se puede usar un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los revestimientos de la presente invención.

Algunos colorantes a modo de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los que se usan en la industria de la pintura o se enumeran en la Asociación de Fabricantes de Colores Secos (DCMA), así como las composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero que es humedecible en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Se pueden incorporar colorantes en los revestimientos mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, el uso de los cuales será familiar para el experto en la materia.

Algunos ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, pero no se limitan a, pigmento en bruto de carbazol dioxazina, azo, monoazo, diazo, naftol AS, de tipo sal (copos), benzoimidazolona, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("rojo de DPPBO"), dióxido de titanio, negro de humo y las mezclas de los mismos. El término "pigmento" y la expresión "carga coloreada" se pueden usar de forma intercambiable.

Algunos ejemplos de colorantes incluyen, pero no se limitan a, los que se basan en disolvente y/o tienen base acuosa tales como verde o azul de ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno y quinacridona.

5 Algunos ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, pigmentos que están dispersos en vehículos basados en agua o miscibles en 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 division de Eastman Chemical, Inc.

10 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 dispersos y/o partículas de colorante que producen un color visible y/o opacidad y/o efecto visual deseado. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir mediante la molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos de partida con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Se identifican dispersiones de nanopartículas a modo de ejemplo y métodos para la preparación de las mismas en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.875.800 B2. También se pueden producir dispersiones de nanopartículas por cristalización, precipitación, condensación de fase gaseosa y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de las nanopartículas en el revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que están dispersas "micropartículas de material compuesto" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Algunas dispersiones de nanopartículas revestidas con resina a modo de ejemplo y los métodos para la preparación de las mismas se identifican en el documento de Publicación de Solicitud de Estados Unidos n.º 2005/0287348 A1 y el documento de Publicación de Solicitud de Estados Unidos n.º 2006/0251896 A1.

30 Algunas composiciones de efecto especial a modo de ejemplo que se pueden usar en las composiciones de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fototropismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efecto especial adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efecto especial pueden producir un desplazamiento de color, de un modo tal que el color del revestimiento cambie cuando el revestimiento se ve desde diferentes ángulos. Se identifican composiciones de efecto de color a modo de ejemplo en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.894.086. Las composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido, y/o cualquier composición en la que la interferencia resulta de una diferencia del índice de refracción dentro del material y no debido a la diferencia del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

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

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

A menudo se usan materiales tixotrópicos, por ejemplo sílice, en una cantidad de aproximadamente un 0,1 a un 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

55 Del mismo modo, a menudo se usan retardantes, tales como ácido esteárico, en una cantidad de aproximadamente un 0,1 a un 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Si se emplean, los promotores de la adhesión convencionales a menudo están presentes en una cantidad de un 0,1 a un 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Algunos de tales promotores de la adhesión adecuados incluyen compuestos fenólicos, tales como la resina fenólica METHYLON que está disponible en Occidental Chemicals, y organosilanos, tales como xilanos con funcionalidad epoxi, mercapto o amino, tales como Silquest A-187 y Silquest A-1100 que están disponibles en Momentive Performance Materials. Los agentes de enmascaramiento, tales como fragancias de pino y otras esencias, que son útiles para ocultar cualquier nivel de olor de la composición, están presentes a menudo en una cantidad de aproximadamente un 0,1 a un 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

65 En ciertas realizaciones, las composiciones comprenden un plastificante que, en al menos algunos casos, puede permitir que la composición incluya polímeros que tienen una T_g mayor de la que sería útil habitualmente en un

5 sellador aerospacial. Es decir, el uso de un plastificante puede reducir de forma eficaz la T_g de la composición y, de ese modo, aumentar la flexibilidad a baja temperatura de la composición curada más allá de lo que se esperaría basada en la T_g del polímero solo. Los plastificantes que son útiles en ciertas realizaciones de las composiciones de la presente invención incluyen, por ejemplo, ésteres de ftalato, parafinas clonadas, y terfenilos hidrogenados. El plastificante o la combinación de plastificantes constituyen a menudo de un 1 a un 40 por ciento en peso, tal como de un 1 a un 10 por ciento en peso de la composición. En ciertas realizaciones, dependiendo de la naturaleza y de la cantidad del plastificante o plastificantes que se usan en la composición, se pueden usar polímeros de la composición que tienen valores de T_g de hasta -50 °C, tales como hasta -55 °C.

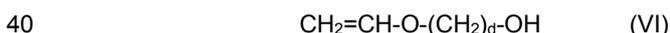
10 En ciertas realizaciones, las composiciones pueden comprender además uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol isopropílico, en una cantidad que varía de, por ejemplo, de 0 a un 15 por ciento en peso basado en el peso total de la composición, tal como menos de un 15 por ciento en peso y, en algunos casos, menos de un 10 por ciento en peso. En ciertas realizaciones, sin embargo, las composiciones de la presente invención están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas de cualquier disolvente, tal como un disolvente orgánico o un disolvente acuoso, es decir, agua. Indicado de forma diferente, en ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención son básicamente un 100 % de sólidos.

20 Como se debería entender a partir de la descripción indicada anteriormente, la presente invención también se refiere a una composición que comprende: (a) un politioéter terminado en tiol; y (b) un polieno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo. Estas composiciones comprenden una cantidad estequiométrica básicamente equivalente de grupos tiol y grupos eno. Además, estas composiciones pueden comprender uno o más de los componentes opcionales adicionales que se han descrito anteriormente.

25 Como también se debería entender a partir de la descripción indicada anteriormente, la presente invención también se refiere a composiciones que comprenden: (a) un politioéter terminado en tiol; (b) un polieno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo; (c) un vinil éter con funcionalidad hidroxilo, y (d) un fotoiniciador. Además, estas composiciones pueden comprender uno o más de los componentes opcionales adicionales que se han descrito anteriormente.

30 En ciertas realizaciones, un revestimiento o sellador puede incluir una pequeña cantidad de diluyente reactivo tal como vinil éter con funcionalidad hidroxilo u otro compuesto de baja viscosidad que tenga un grupo hidroxilo terminal, tal como un hidrocarburo lineal que tiene un grupo hidroxilo terminal. En ciertas realizaciones, la cantidad del diluyente reactivo en una composición puede ser de un 0 % en peso a un 3 % en peso, de un 0,25 % en peso a un 2 % en peso, de un 0,5 % en peso a un 1 % en peso y, en ciertas realizaciones, aproximadamente un 0,5 % en peso.

35 En ciertas realizaciones, las composiciones que se proporcionan mediante la presente divulgación incluyen un vinil éter con funcionalidad hidroxilo. En ciertas realizaciones, un vinil éter con funcionalidad hidroxilo tiene la estructura de la Fórmula (VI):



45 en la que d es un número entero de 0 a 10. En ciertas realizaciones, d es un número entero de 1 a 4. Algunos ejemplos de vinil éteres con funcionalidad hidroxilo adecuados incluyen trietilenglicol monovinil éter, 1,4-ciclohexano dimetilol monovinil éter, 1-metil-3-hidroxiopropil vinil éter, 4-hidroxibutil vinil éter, y una combinación de cualquiera de los anteriores. En ciertas realizaciones, el vinil éter con funcionalidad hidroxilo es 4-hidroxibutil vinil éter.

50 En ciertas realizaciones, las composiciones que se proporcionan mediante la presente invención incluyen de un 60 % en peso a un 90 % en peso de un politioéter terminado en tiol tal como una combinación de los polímeros de Permapol® L1633 y L56086, de un 70 % en peso a un 90 % en peso y, en ciertas realizaciones, de un 75 % en peso a un 85 % en peso de un prepolímero de politioéter terminado en tiol, donde el % en peso está basado en el peso total de los sólidos de la composición.

55 En ciertas realizaciones, las composiciones que se proporcionan mediante la presente invención incluyen de un 1 % en peso a un 5 % en peso de divinil éter tal como trietilenglicol divinil éter, de un 2 % en peso a un 4 % en peso y, en ciertas realizaciones, de un 2,5 % en peso a un 3,5 % en peso de un divinil éter.

60 En ciertas realizaciones, las composiciones que se proporcionan mediante la presente divulgación incluyen de un 0,5 % en peso a un 4 % en peso de un agente de polifuncionalización tal como cianurato de trialilo, de un 0,5 % en peso a un 3 % en peso y, en ciertas realizaciones, de un 0,5 % en peso a un 2 % en peso de un agente de polifuncionalización.

65 En ciertas realizaciones, las composiciones que se proporcionan mediante la presente divulgación incluyen de un 0,05 % en peso a un 2 % en peso de un vinil éter con funcionalidad hidroxilo tal como 4-hidroxibutil vinil éter, de un 0,1 % en peso a un 1 % en peso y, en ciertas realizaciones, de un 0,2 % en peso a un 0,7 % en peso de un vinil éter con funcionalidad hidroxilo.

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

5 Como se ha descrito anteriormente, los métodos de la presente invención comprenden exponer la composición de sellador sin curar que se ha descrito anteriormente a radiación actínica para proporcionar un sellador curado. Los Ejemplos en el presente documento describen las condiciones adecuadas para llevar a cabo esta etapa del método. En algunas realizaciones de la presente invención, la reacción tiol-eno, que forma el sellador curado, se efectúa mediante la irradiación de una composición sin curar que comprende: (a) un polioéter terminado en tiol (tal como cualquiera de los que se han descrito anteriormente); y (b) un polieno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo como se ha descrito anteriormente, con radiación actínica. Como se usa en el presente documento, "radiación actínica" incluye radiación de haz de electrones (E), radiación ultravioleta (UV), y luz visible. En numerosos casos, la radiación tiol-eno se efectúa mediante la irradiación de la composición con luz UV y, en tales casos, como se ha mencionado anteriormente, la composición comprende además a menudo un fotoiniciador, entre otros ingredientes opcionales.

15 Se puede emplear radiación ultravioleta de cualquier fuente adecuada que emita luz ultravioleta que tenga una longitud de onda que varíe, por ejemplo, de 180 a 400 nanómetros, para iniciar la reacción tiol-eno que se ha descrito anteriormente y formar de ese modo el sellador curado. Las fuentes adecuadas de radiación ultravioleta se conocen generalmente e incluyen, por ejemplo, arcos de mercurio, arcos de carbono, lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de mercurio de presión media, y lámparas de mercurio de alta presión, arcos de plasma de flujo circulante y diodos emisores de luz ultravioletas. Ciertas realizaciones de las composiciones de la invención pueden exhibir un excelente grado de curado en aire a una exposición de energía relativamente baja en luz ultravioleta.

20 De hecho, se ha descubierto, de forma sorprendente, que se puede conseguir, en algunos casos, el curado con UV de las composiciones de la presente invención hasta profundidades de hasta 2 pulgadas (5,1 cm) o más. Esto significa que los selladores curados que tienen un grosor de 2 pulgadas (5,1 cm) o más, y que tienen las propiedades de sellador deseables que se describen en el presente documento, se pueden conseguir mediante la exposición de las composiciones que se describen en el presente documento a radiación actínica, tal como radiación ultravioleta, en aire con una exposición de energía relativamente baja.

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

40 En ciertas realizaciones, los selladores que se producen de acuerdo con los métodos de la presente invención son resistentes al combustible. Como se usa en el presente documento, la expresión "resistente al combustible" significa que el sellador tiene un hinchamiento en volumen porcentual de no más de un 40 %, en algunos casos no más de un 25 %, en algunos casos no más de un 20 %, y en aún otros casos no más de un 10 %, después de la inmersión durante una semana a 140° F (60 °C) y a presión ambiente en un fluido de referencia de chorro (JRF) de Tipo I de acuerdo con métodos similares a los que se describen en la norma ASTM D792 o AMS 3269. El fluido de referencia de chorro JRF de Tipo I, como se emplea en el presente documento para la determinación de la resistencia al combustible, tiene las siguientes composiciones (véase AMS 2629, presentado el 1 de julio de 1989), párrafo 3.1.1 y sucesivos, disponible en SAE (Sociedad de Ingenieros de Automoción, Warrendale, Pa.):

Tolueno	28 ± 1 % en volumen
Ciclohexano (técnico)	34 ± 1 % en volumen
Isooctano	38 ± 1 % en volumen
Disulfuro de terc-butilo	1 ± 0,005 % en volumen (Doctor Sweet)

50 En ciertas realizaciones, los selladores que se producen de acuerdo con la presente invención tienen una elongación de al menos un 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 250 psi cuando se mide de acuerdo con el procedimiento que se describe en la norma AMS 3279, párrafo 3.3.17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, párrafo 7.7.

55 En ciertas realizaciones, los selladores que se producen de acuerdo con la presente invención tienen una resistencia al desgarro de al menos 25 libras por pulgada lineal (pli) o más cuando se miden de acuerdo con la norma ASTM D624 Die C.

60 Como debería ser evidente a partir de la descripción anterior, la presente invención también se refiere a métodos para el sellado de una abertura mediante el uso de una composición de la presente invención. Estos métodos comprenden (a) aplicar una composición de la presente invención a una superficie para sellar la abertura; y (b) curar la composición mediante la exposición de la composición a radiación actínica. Como también será evidente, la

presente invención también se refiere a vehículos aeroespaciales que comprenden al menos un sellador que se forma como se describe en el presente documento.

5 Para ilustrar la invención se indican los siguientes ejemplos que, sin embargo, no se deben considerar como limitantes de la invención en sus detalles. A menos que se indique de otro modo, todas las partes y los porcentajes de los siguientes ejemplos, así como en toda la memoria descriptiva, son en peso.

Ejemplos

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

Se prepara una resina de la forma que se describe en el Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.232.401. El polímero (funcionalidad teórica: 2,2) tenía un peso equivalente de mercaptano de 1640 y una viscosidad de 70 poise.

15

Ejemplo 2: Síntesis de polímero de politioéter

20 Se cargaron cianurato de trialilo (TAC) (36,67 g, 0,15 mol) y dimercaptodioxaoctano (DMDO) (449,47 g, 2,47 moles) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 1 l. El matraz se equipó con un agitador, un adaptador para el paso de gas y un termómetro. Se inició la agitación. El matraz se lavó abundantemente con nitrógeno seco, se añadió una solución de hidróxido potásico (0,012 g; concentración: 50 %) y la mezcla de reacción se calentó a 76 °C. Una solución del iniciador radicalario Vazo-67 (0,32 g) en dietilenglicol divinil éter (316,44 g, 2,00 moles) se introdujo en la mezcla de reacción durante un periodo de 2 horas durante el que se mantuvo una temperatura de 66-76 °C. Después de la finalización de la adición del divinil éter, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 84 °C. 25 La mezcla de reacción se enfrió a 74 °C y se añadieron nueve porciones de Vazo-67 (~0,15 g cada una) en un intervalo de 1 hora mientras que la temperatura se mantenía a 74-77 °C. La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 2 horas, se enfrió a 80 °C, y se evacuó a 68-80 °C/5-7 mm Hg durante 1,75 h. El polímero resultante (funcionalidad teórica: 2,8) tenía un peso equivalente de mercaptano de 1566, y una viscosidad de 140 poise.

30 **Ejemplo 3: Síntesis de polímero de politioéter**

Se preparó una resina de una forma similar a la que se describe en el Ejemplo 16 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.366.307, con la excepción de que se usó trimetilolpropano (TMP) para reemplazar HDT (1,5,13-trihidroxi-7-oxa-ditriadecano) que se sintetizó en el Ejemplo 3 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.366.307. El polímero resultante (funcionalidad teórica: 2,75) tenía un peso equivalente de mercaptano de 1704, y una viscosidad de 400 poise.

35

Ejemplo 4: Curado del polímero del Ejemplo 1 con DEG-DVE

40 La reacción de curado se llevó a cabo en un recipiente de plástico de 100 g con tapa. Se añadieron el polímero que se ha descrito en el Ejemplo 1 (50,00 g, 0,03 equivalentes mol) y dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (2,40 g, 0,03 equivalentes mol) al recipiente de 100 g. El recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. El recipiente se abrió y se añadió Irgacure® 2022 (un fotoiniciador de Bis Acil Fosfina/ α -Hidroxiketona de BASF Corporation, 0,54 g, 1 % en peso), y el recipiente se cerró y se puso en una mezcladora de alta velocidad de nuevo y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa de metal circular (5 pulgadas (12,7 cm) de diámetro) (tratada previamente con Valspar Mold Release 225), y se puso bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se consiguió usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3103 J/cm² de energía UV, medida mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de polímero. Se obtuvieron hasta 2 pulgadas (5,1 cm) de polímero curado. La dureza del polímero se midió con un Durómetro y resultó ser de 20 Shore A. El polímero se cortó en seis huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) con un calibre de resistencia a la tracción, y se usaron tres muestras para medir la resistencia a la tracción y la elongación en seco (sin ninguna inmersión en agua o combustible), a través de Instron. Los resultados (un promedio de los tres) son los que siguen a continuación: 250 psi (resistencia a la tracción) y 1011 % (elongación). Uno de los huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) se cortó por la mitad y se puso en un vial de 20 ml con tapa y se puso en un horno a 200 °F (93 °C). La muestra se mantuvo a 200 °F (93 °C) durante 2 días, tiempo después del cual se comprobó la dureza y resultó ser de 10 Shore A. Los datos de la resistencia a la tracción y la elongación se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 412 y los datos de la dureza se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 2240.

50

60

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

65 La reacción de curado se llevó a cabo en un recipiente de plástico de 300 g con tapa. Se añadieron el polímero que se ha descrito en el Ejemplo 1 (120,00 g, 0,07 equivalentes mol), el polímero que se ha descrito en el Ejemplo 2 (30,00 g, 0,02 equivalentes mol), y dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (7,25 g, 0,09 equivalentes mol) al recipiente

de 300 g. El recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. El recipiente se abrió y se añadió Irgacure® 2022 (0,79 g, 0,5 % en peso), y el recipiente se cerró y se puso en una mezcladora de alta velocidad de nuevo y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. El polímero se distribuyó por igual entre 3 tapas de metal circulares (5 pulgadas (12,7 cm) de diámetro) (tratadas previamente con Valspar Mold Release 225), y se pusieron bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se consiguió usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3.103 J/cm² de energía UV, medida mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de polímero. Se obtuvieron hasta 2 pulgadas (5,1 cm) de polímero curado. La dureza del polímero se midió con un Durómetro y resultó ser de 22 Shore A. El polímero se cortó en veintiuno huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) con un calibre de resistencia a la tracción. Se midieron la resistencia a la tracción y la elongación en seco para 3 de las muestras a través de Instron. Los resultados (un promedio de los tres) son los que siguen a continuación: 258 psi (resistencia a la tracción) y 625 % (elongación). Tres de los huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) se cortaron por la mitad y se pusieron en un recipiente de vidrio, con una tapa, y se cubrieron con el combustible de referencia de chorro (JRF de Tipo I) y se pusieron en un baño de agua a 140 °F (60 °C) durante 7 días. Los resultados (un promedio de los tres) son los que siguen a continuación: 287 psi (resistencia a la tracción) y 755 % (elongación). Se pusieron tres huesos de perro más en un recipiente de vidrio con tapa, se cubrieron con agua corriente, y se pusieron en un horno a 95 °F (35 °C). Las muestras se mantuvieron en el horno a 95 °F (35 °C) durante 41 días. Los resultados (un promedio de los tres) son los que siguen a continuación: 19 Shore A (dureza), 191 psi (resistencia a la tracción) y 713 % (elongación). Se tomaron tres muestras adicionales que se usaron para el ensayo de inmersión de agua con sal al 3 %. Las muestras se pusieron en un recipiente de vidrio con tapa, se pusieron en un horno a 140 °F (60 °C) durante 4,5 días. Los resultados (un promedio de los tres) son los que siguen a continuación: 20 Shore A (dureza), 224 psi (resistencia a la tracción) y 765 % (elongación). Los datos de la resistencia a la tracción y la elongación se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 412 y los datos de la dureza se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 2240.

Ejemplo 6: Curado de una mezcla del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 con TEG-DVE

La reacción de curado se llevó a cabo en un recipiente de plástico de 100 g con tapa. Se añadieron el polímero que se describe en el Ejemplo 1 (40,80 g, 0,02 equivalentes mol), el polímero que se describe en el Ejemplo 2 (10,20 g, 0,01 equivalentes mol) y trietilenglicol divinil éter (TEG-DVE) (3,15 g, 0,03 equivalentes mol) al recipiente de 100 g. El recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. El recipiente se abrió y se añadió Irgacure® 2022 (0,26 g, 0,5 % en peso), y el recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad de nuevo y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa de metal circular (5 pulgadas (12,7 cm) de diámetro) (tratada previamente con Valspar Mold Release 225), y se puso bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se consiguió usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3103 J/cm² de energía UV, medida mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de polímero. Se obtuvieron hasta 2 pulgadas (5,1 cm) de polímero curado. La dureza del polímero se midió con un Durómetro y resultó ser de 22 Shore A. El polímero se cortó en seis huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) con un calibre de resistencia a la tracción. Se midieron la resistencia a la tracción y la elongación en seco para tres de las muestras a través de Instron. Los resultados (un promedio de los tres) son los que siguen a continuación: 182 psi (resistencia a la tracción) y 660 % (elongación). Tres de los huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) se pusieron en un recipiente de vidrio, con una tapa, y se cubrieron con combustible de referencia de chorro (JRF de Tipo I) y se pusieron en un baño de agua a 140 °F (60 °C) durante 7 días. Los resultados (un promedio de los tres) son los que siguen a continuación: 248 psi (resistencia a la tracción) y 658 % (elongación). Los datos de la resistencia a la tracción y la elongación se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 412 y los datos de la dureza se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 2240.

Ejemplo 7: Curado del polímero del Ejemplo 3 con DEG-DVE

La reacción de curado se llevó a cabo en un recipiente de plástico de 100 g con tapa. Se añadieron el polímero que se describe en el Ejemplo 3 (50,00 g, 0,03 equivalentes mol) y dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (2,32 g, 0,03 equivalentes mol) al recipiente de 100 g. El recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. El recipiente se abrió y se añadió Irgacure® 2022 (0,52 g, 1 % en peso), y el recipiente se cerró y se puso en una mezcladora de alta velocidad de nuevo y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa de metal circular (5 pulgadas (12,7 cm) de diámetro) (tratada previamente con Valspar Mold Release 225), y se puso bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se consiguió usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3103 J/cm² de energía UV, medida mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de polímero. Se obtuvieron hasta 1/4 de pulgada (0,635 cm) de polímero curado. La dureza del

- 5 polímero se midió con un Durómetro y resultó ser de 18 Shore A. El polímero se cortó en seis huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) con un calibre de resistencia a la tracción, y tres de las muestras se usaron para medir la elongación en seco (sin ninguna inmersión en agua o combustible), a través de Instron. Los resultados (un promedio de los tres) son los que siguen a continuación: 81 psi (resistencia a la tracción) y 166 % (elongación). Los datos de la resistencia a la tracción y la elongación se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 412 y los datos de la dureza se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 2240.

Ejemplo 8: Composición de sellador que usa el polímero del Ejemplo 1

- 10 Se preparó una composición de sellador mediante la mezcla del polímero que se describe en el Ejemplo 1 con dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) y los demás ingredientes que se describen en la Tabla 1.

Tabla 1

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

- 15 Todos los ingredientes que se describen en la Tabla 1 se mezclaron íntimamente. Una parte de la composición de sellador se vertió en una taza de plástico de 2 pulgadas (5,1 cm) y se curó durante 15 segundos usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una lámpara de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3.103 J/cm² de energía UV, que se mide mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de sellador. Se obtuvieron hasta 1,5 pulgadas (3,81 cm) de sellador curado.

- 20 Otra parte de la composición de sellador se vertió entre dos láminas de polietileno, se prensó en una lámina de 1/8" (0,317 cm) de grosor usando una prensa hidráulica, y se curó usando la misma unidad de curado que se ha descrito anteriormente. Se obtuvo una lámina plana de 1/8" (0,317 cm) de grosor de sellador curado para la medición de resistencia a la tracción, elongación, resistencia al desgarro y dureza. Los datos se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 9: Composición de sellador que usa el polímero de los Ejemplos 1 y 2

- 30 Se preparó un sellador mediante la mezcla de los polímeros que se describen en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo 2 con trietilenglicol divinil éter (TEG-DVE) y los demás ingredientes que se describen en la Tabla 2.

Tabla 2

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

- 35 Todos los ingredientes que se describen en la Tabla 2 se mezclaron íntimamente. Una parte de la composición de sellador se vertió en una taza de 2 pulgadas (5,1 cm) de papel y se curó durante 15 segundos usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una lámpara de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3.103 J/cm² de energía UV, que se mide mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de sellador. Se obtuvieron hasta 1,5 pulgadas (3,81 cm) de sellador curado.

Otra parte de la composición de sellador se vertió entre dos láminas de polietileno, se prensó en una lámina de 1/8" (0,317 cm) de grosor usando una prensa hidráulica, y se curó usando la misma unidad de curado que se ha descrito anteriormente. Se obtuvo una lámina plana de 1/8" (0,317 cm) de grosor de sellador curado para la medición de resistencia a la tracción, elongación, resistencia al desgarro y dureza. Los datos se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 10: Composición de sellador que usa el polímero del Ejemplo 3

Se preparó un sellador mediante la mezcla del polímero que se describe en el Ejemplo 3 con dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) y los demás ingredientes que se describen en la Tabla 3.

Tabla 3

Componente	Peso, en kilogramos
Polímero del Ejemplo 3	150,00
DEG-DVE	6,96
Sílice ahumada	15,70
Carbonato de calcio	4,71
Irgacure® 2022	0,24

Todos los ingredientes que se describen en la Tabla 3 se mezclaron íntimamente. Una parte de la composición de sellador se vertió en una taza de 2 pulgadas (5,1 cm) de papel y se curó durante 15 segundos usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una lámpara de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3.103 J/cm² de energía UV, que se mide mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de sellador. Se obtuvieron hasta 1/4" (0,635 cm) de sellador curado.

Otra parte de la composición de sellador se vertió entre dos láminas de polietileno, se prensó en una lámina de 1/8" (0,317 cm) de grosor usando una prensa hidráulica, y se curó usando la misma unidad de curado que se ha descrito anteriormente. Se obtuvo una lámina plana de 1/8" (0,317 cm) de grosor de sellador curado para la medición de resistencia a la tracción, elongación, resistencia al desgarro y dureza. Los datos se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 11: Ejemplo Comparativo

La reacción de curado se llevó a cabo en un recipiente de plástico de 400 g con tapa. Se añadieron el polímero que se ha descrito en el Ejemplo 1 (162,00 g, 0,10 equivalentes mol) y trimetilolpropano triacrilato (10,00 g, 0,10 equivalentes mol) al recipiente de 400 g. El recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. El recipiente se abrió y se añadió Irgacure® 2022 (1,72 g, 1 % en peso), y el recipiente se cerró y se puso en la mezcladora de alta velocidad de nuevo y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. La composición de polímero se puso bajo luz UV durante 15 segundos para su curado. El curado se consiguió usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3.103 J/cm² de energía UV, medida mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de polímero. Bajo tales condiciones de curado, la composición de polímero no formó ningún elastómero sólido, y en su lugar formó un gel. No se obtuvo ninguna dureza, resistencia a la tracción ni elongación medible.

Tabla 4

Composición de sellador	Resistencia a la tracción, psi	Elongación, %	Resistencia al desgarro, pli	Dureza, Shore A
Ejemplo 8	367	738	44	35
Ejemplo 9	348	720	56	40
Ejemplo 10	270	279	36	40
Ejemplo 11	N/A ¹	N/A ¹	N/A ¹	N/A ¹

¹ No se pudo medir debido a que no se formó ningún elastómero sólido.

Ejemplo 12: Síntesis de silano etilénicamente insaturado que contiene azufre

En un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 1 l equipado con agitador, entrada de nitrógeno, y sonda térmica, se añadieron TAC (121,00 g, 0,49 mol) y γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (Silquest® 189, 95,25 g, 0,49 mol) a temperatura ambiente (25 °C, 77 °F). Después de la adición se produjo una pequeña exoterma hasta 40 °C (104 °F). La reacción se calentó lentamente a 70 °C (158 °F). Una vez alcanzó la temperatura 70 °C (158 °F), se añadió Vazo-67 (0,026 g, 0,012 % en peso) y la reacción se controló mediante valoración de mercaptano (indicando la valoración de mercaptano que un equivalente de mercaptano de más de 50.000 marcó el extremo de la reacción). Para un equivalente de mercaptano de 6100, se añadió Vazo 67 (0,042 g, 0,019 % en peso) y la reacción se dejó en agitación a 70 °C (158 °F) mientras se continuaba monitorizando. Para un equivalente de mercaptano de 16.335, se añadió Vazo-67 (0,036 g, 1,7 %). Para un equivalente de mercaptano de 39.942, se añadió Vazo-67 (0,016 g, 0,007 %). Para un equivalente de mercaptano de 61.425, la reacción se consideró completa y detenida.

Ejemplo 13: Curado de polímero de politioéter con mezcla de DEG-DVE/aducto

La reacción de curado se llevó a cabo en un recipiente de plástico de 300 g con tapa. Se añadieron el polímero que se ha descrito en el Ejemplo 1 (120,00 g, 0,07 equivalentes mol), DEG-DVE (4,28 g, 0,05 equivalentes mol) y el aducto que se ha descrito en el Ejemplo 12 (4,03 g, 0,02 equivalentes mol) al recipiente de 300 g. El recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. El recipiente se abrió y se añadió Irgacure® 2022 (0,64 g, 0,5 % en peso), y el recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad de nuevo y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa de metal circular (5 pulgadas (12,7 cm) de diámetro) (tratadas previamente con Valspar Mold Release 225), y se pusieron bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se consiguió usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3.103 J/cm² de energía UV, medida mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de polímero. Se obtuvieron hasta 2 pulgadas (5,1 cm) de polímero curado. El polímero se dejó a temperatura ambiente durante 4 días para asegurar que se había curado completamente. La dureza del polímero, medida con un Durómetro fue de 31 Shore A. El polímero se cortó en siete huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) con un calibre de resistencia a la tracción. Se midieron la resistencia a la tracción y la elongación en seco para tres de las muestras. Los resultados (un promedio de las tres) son los que siguen a continuación: 282 psi (resistencia a la tracción) y 421 % (elongación). Dos de los huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) se pusieron en un recipiente de vidrio, con una tapa, y se cubrieron con combustible de referencia de chorro (JRF de Tipo I) y se pusieron en un baño de agua a 140 °F (60 °C) durante 7 días. Los resultados (un promedio de los tres) son los que siguen a continuación: 141 psi (resistencia a la tracción) y 78 % (elongación). Dos huesos de perro se pusieron en un recipiente de vidrio con tapa, se cubrieron con agua corriente, y se pusieron en un horno a 200 °F (63 °C) durante 2 días. Los resultados (un promedio de los dos) son los que siguen a continuación: 36 Shore A (dureza), 134 psi (resistencia a la tracción) y 50 % (elongación). Los datos de la resistencia a la tracción y la elongación se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 412 y los datos de la dureza se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 2240.

Una parte de la composición de polímero se extendió sobre un panel de aluminio revestido con AMS-C-27725 de 3" x 6" (7,62 cm x 15,24 cm) y se curó de acuerdo con el método de curado que se ha descrito anteriormente. Se obtuvo una película de polímero curada de 1/8" (0,317 cm) de grosor. La película se cortó además en dos tiras de una pulgada (2,54 cm) y se tiró hacia atrás de las tiras con un ángulo de 180 grados con las manos. El porcentaje de adhesión al sustrato se registró y los resultados se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo 14: Curado de polímero de politioéter con mezcla de DEG-DVE/aducto

La reacción de curado se llevó a cabo en un recipiente de plástico de 300 g con tapa. Se añadieron el polímero que se ha descrito en el Ejemplo 1 (120,00 g, 0,073 equivalentes mol), DEG-DVE (5,20 g, 0,066 equivalentes mol) y el aducto que se ha descrito en el Ejemplo 12 (1,60 g, 0,007 equivalentes mol) al recipiente de 300 g. El recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. El recipiente se abrió y se añadió Irgacure® 2022 (0,63 g, 0,5 % en peso), y el recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad de nuevo y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa de metal circular (5 pulgadas (12,7 cm) de diámetro) (tratadas previamente con Valspar Mold Release 225), y se pusieron bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se consiguió usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3.103 J/cm² de energía UV, medida mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de polímero. Se obtuvieron hasta 2 pulgadas (5,1 cm) de polímero curado. El polímero se dejó a temperatura ambiente durante 4 días para asegurar que se había curado completamente. La dureza del polímero, medida con un Durómetro fue de 30 Shore A. El polímero se cortó en siete huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) con un calibre de resistencia a la tracción. Se midieron la resistencia a la tracción y la elongación en seco para tres de las muestras. Los resultados (un promedio de las tres) son los que siguen a continuación: 251 psi (resistencia a la tracción) y 559 % (elongación). Dos

de los huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) se pusieron en un recipiente de vidrio, con una tapa, y se cubrieron con combustible de referencia de chorro (JRF de Tipo I) y se pusieron en un baño de agua a 140 °F (60 °C) durante 7 días. Los resultados (un promedio de los tres) son los que siguen a continuación: 202 psi (resistencia a la tracción) y 351 % (elongación). Dos de los huesos de perro se pusieron en un recipiente de vidrio con tapa, se cubrieron con agua corriente, y se pusieron en un horno a 200 °F (63 °C) durante 2 días. Los resultados (un promedio de los dos) son los que siguen a continuación: 25 Shore A (dureza), 204 psi (resistencia a la tracción) y 274 % (elongación). Los datos de la resistencia a la tracción y la elongación se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 412 y los datos de la dureza se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM D 2240.

Una parte de la composición de polímero se extendió sobre un panel de aluminio revestido con AMS-C-27725 de 3" x 6" (7,62 cm x 15,24 cm) y se curó de acuerdo con el método de curado que se ha descrito anteriormente. Se obtuvo una película de polímero curada de 1/8" (0,317 cm) de grosor. La película se cortó además en dos tiras de una pulgada (2,54 cm) y se tiró hacia atrás de las tiras con un ángulo de 180 grados con las manos. El porcentaje de adhesión al sustrato se registró y los resultados se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo 15: Composición de sellador

Se preparó una composición de sellador mediante la mezcla del polímero que se ha descrito en el Ejemplo 1 y el aducto que se ha preparado de acuerdo con el Ejemplo 12 con trietilenglicol divinil éter (TEG-DVE) y los demás ingredientes que se describen en la Tabla 5.

Tabla 5

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

Todos los ingredientes que se describen en la Tabla 5 se mezclaron íntimamente. Una parte de la composición de sellador se vertió en una taza de 2 pulgadas (5,1 cm) de papel y se curó durante 15 segundos usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una lámpara de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3.103 J/cm² de energía UV, que se mide mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de sellador. Se obtuvieron hasta 1,5 pulgadas (3,81 cm) de sellador curado.

Una parte de la composición de polímero se extendió sobre un panel de aluminio revestido con AMS-C-27725 de 3" x 6" (7,62 cm x 15,24 cm) y se curó de acuerdo con el método de curado que se ha descrito anteriormente. Se obtuvo una película de polímero curada de 1/8" (0,317 cm) de grosor. La película se cortó además en dos tiras de una pulgada (2,54 cm) y se tiró hacia atrás de las tiras con un ángulo de 180 grados con las manos. El porcentaje de adhesión al sustrato se registró y los resultados se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo 16: Curado de polímero de politioéter sin aducto

La reacción de curado se llevó a cabo en un recipiente de plástico de 100 g con tapa. Se añadieron el polímero que se ha descrito en el Ejemplo 1 (50,00 g, 0,03 equivalentes mol) y dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (2,0 g, 0,03 equivalentes mol) al recipiente de 100 g. El recipiente se puso en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 minuto a 2300 rpm. El recipiente se abrió y se añadió Irgacure® 2022 (0,54 g, 1 % en peso), y el recipiente se cerró y se puso en una mezcladora de alta velocidad de nuevo y se mezcló durante 30 segundos a 2300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa de metal circular (5 pulgadas (12,7 cm) de diámetro) (tratada previamente con Valspar Mold Release 225), y se puso bajo luz UV durante 15 segundos, tiempo después del cual el polímero se había curado completamente. El curado se consiguió usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3103 J/cm² de energía UV, medida mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de polímero. Se obtuvieron hasta 2 pulgadas (5,1 cm) de polímero curado. La dureza del polímero se midió con un Durómetro y resultó ser de 20 Shore A. El polímero se cortó en seis huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) con un calibre de resistencia a la tracción, y se usaron 3 de las muestras para medir la resistencia a la tracción y la elongación en seco (sin ninguna inmersión en agua o combustible), a través de Instron. Los resultados (un promedio de los tres) son los que siguen a continuación: 250 psi (resistencia a la tracción) y 1011 % (elongación). Uno de los huesos de perro de media pulgada (1,27 cm) se cortó por la mitad y se puso en un vial de

20 ml con tapa y se puso en un horno a 200 °F (93 °C). La muestra se mantuvo a 200 °F (93 °C) durante 2 días, tiempo después del cual se comprobó la dureza y resultó ser de 10 Shore A.

Una parte de la composición de polímero se extendió sobre un panel de aluminio revestido con AMS-C-27725 de 3" x 6" (7,62 cm x 15,24 cm) y se curó de acuerdo con el método de curado que se ha descrito anteriormente. Se obtuvo una película de polímero curada de 1/8" (0,317 cm) de grosor. La película se cortó además en dos tiras de una pulgada (2,54 cm) y se tiró hacia atrás de las tiras con un ángulo de 180 grados con las manos. El porcentaje de adhesión al sustrato se registró y los resultados se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo 17

Se preparó un sellador mediante la mezcla del polímero que se ha descrito en el Ejemplo 1 y el polímero que se ha descrito en el Ejemplo 2 con dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) y los demás ingredientes que se describen en la Tabla 6

Tabla 6

Componente	Peso, gramos
Polímero del Ejemplo 1	240,00
Polímero del Ejemplo 2	60,00
DEG-DVE	14,28
Silquest® A-189 ¹	0,77
Agua	0,16
Carbonato de calcio	9,33
Irgacure® 2022	1,62

¹ Silquest A-189 es un mercaptopropiltrimetoxi silano, que está disponible en Momentive Performance Materials, Inc.

Todos los ingredientes que se describen en la Tabla 6 se mezclaron íntimamente. Una parte de la composición de sellador se vertió en una taza de 2 pulgadas (5,1 cm) de papel y se curó durante 15 segundos usando una unidad de curado Super Six, que está disponible en Fusion Systems Inc. La unidad de curado estaba equipada con una lámpara de H de 300 W, que produjo longitudes de onda de UV que variaron de 200 nm a 450 nm. Una dosificación total de 3.103 J/cm² de energía UV, que se mide mediante un disco de energía UV, que está disponible en EIT, Inc de Sterling, VA, se aplicó a la composición de sellador. Se obtuvieron hasta 1,5 pulgadas (3,81 cm) de sellador curado.

Una parte de la composición de polímero se extendió sobre un panel de aluminio revestido con AMS-C-27725 de 3" x 6" (7,62 cm x 15,24 cm) y se curó de acuerdo con el método de curado que se ha descrito anteriormente. Se obtuvo una película de polímero curada de 1/8" (0,317 cm) de grosor. La película se cortó además en dos tiras de una pulgada (2,54 cm) y se tiró hacia atrás de las tiras con un ángulo de 180 grados con las manos. El porcentaje de adhesión al sustrato se registró y los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Adhesión de diversas composiciones de polímero a aluminio revestido con AMS-C-27725

Composición	Adhesión
Ejemplo 13	100 % Cohesivo
Ejemplo 14	100 % Cohesivo
Ejemplo 15	>95 % Cohesivo
Ejemplo 16	0 % Cohesivo
Ejemplo 17	<50 % Cohesivo

Ejemplo 18: Sellador con vinil éter con funcionalidad hidroxil

Se preparó un sellador de acuerdo con la formulación que se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Formulación de sellador

Nombre químico	Peso (g)
Polímero Permapol® L1633*	69,33
Polímero Permapol® L56086*	7,70
Carbonato de calcio	0,05
Sílice ahumada	1,54
Gel de sílice micronizado Gasil® IJ35**	16,66
Cianurato de trialilo (TAC)	1,10
Trietilenglicol divinil éter (TEGDVE)	3,29
4-Hidroxilbutil vinil éter (HBVE)	0,49
γ-Mercapto-propiltrimetoxisilano (Silquest® A-189)	0,10
Irgacure® 819***	0,02
Darocur®1173***	0,08
* Disponible en el mercado en PRC-Desoto International, Inc. ** Disponible en el mercado en PQ Corporation. *** Disponible en el mercado en BASF.	

5 Se cargó una taza de plástico con los polímeros de Permapol® L1633 y L56086, carbonato de calcio, sílice ahumada y Gasil® IJ35. La taza se cerró herméticamente y se puso en una mezcladora de alta velocidad durante 90 segundos hasta que todas las cargas se dispersaron de forma homogénea en la resina. A esto, se añadieron TAC, TEGDVE, HBVE, Silquest® A-189, Darocure® 1173, e Irgacure® 819 a 23 °C. A continuación, la formulación completa se mezcló en una mezcladora de alta velocidad durante 30 segundos.

10 Se preparó un panel de ensayo de resistencia al pelado y se limpió de acuerdo con la norma AS5127 (6), y se montó de acuerdo con la norma AS5127/1C (8). Una tira ópticamente transparente con una transparencia en el intervalo de 350 nm a 450 nm se usó como refuerzo en lugar del filtro de malla de metal convencional o el paño de algodón de pato. La muestra se curó mediante la exposición a una lámpara de curado UV LED Phoseon FireFly con una irradiancia de pico a 395 nm durante 1 minuto.

15 Las muestras de tracción y elongación se prepararon de acuerdo con la norma AS5127/1C (7.7). El sellador se curó mediante la lámpara de curado UV LED Phoseon FireFly con una irradiancia de pico a 395 nm durante 1 minuto.

20 La muestra de dureza se preparó de acuerdo con la norma AS5127/1C (6.2). El sellador se curó mediante la lámpara de curado UV LED Phoseon FireFly con una irradiancia de pico a 395 nm durante 1 minuto.

El rendimiento del sellador antes de la exposición se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Rendimiento del sellador del Ejemplo 18

Antes de la exposición	
Resistencia al pelado en MIL-C-27725	35 pli
Resistencia a la tracción	550 psi
Elongación	325 %
Dureza	49 Shore A

25 El rendimiento del sellador después de la exposición se muestra en las Tablas 10, 11, y 12.

Tabla 10. Rendimiento del sellador del Ejemplo 18 después de inmersión en combustible

Inmersión en combustible a 60 °C/167 horas	
Resistencia al pelado en MIL-C-27725	31 pli
Resistencia a la tracción	463 psi
Elongación	337 %
Dureza	45 Shore A

ES 2 745 700 T3

Tabla 11. Rendimiento del sellador del Ejemplo 18 después de inmersión en agua

Inmersión en agua a 35 °C/1000 horas	
Resistencia al pelado en MIL-C-27725	35 pli
Resistencia a la tracción	556 psi
Elongación	365 %
Dureza	49 Shore A

Tabla 12. Rendimiento del sellador del Ejemplo 18 después de exposición al aire

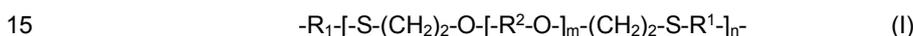
Después de exposición al aire a 80 °C/2000 horas	
Resistencia al pelado en MIL-C-27725	19 PLI
Resistencia a la tracción	552 Psi
Elongación	197 %

REIVINDICACIONES

1. Una composición sin reaccionar que comprende:

- 5 (a) un politioéter terminado en tiol;
 (b) un polieno que comprende un compuesto de polivinil éter;
 (c) un vinil éter con funcionalidad hidroxil; y
 (d) un aducto de silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, en donde el aducto de silano etilénicamente insaturado que contiene azufre comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden
 10 (i) un mercaptosilano, y (ii) un polieno.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el politioéter terminado en tiol comprende una cadena principal que tiene la estructura de Fórmula (I):



en la que

- 20 (a) cada R^1 representa independientemente un grupo alquileo lineal C_{2-10} , un grupo alquileo ramificado C_{2-6} , un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} , $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ o $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ en las que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo, en donde:

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

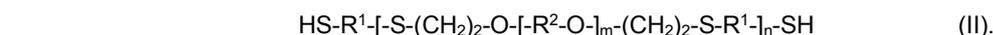
(b) cada R^2 representa independientemente un grupo alquileo lineal C_{2-10} , un grupo alquileo ramificado C_{2-6} , un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} , o $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en la que:

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

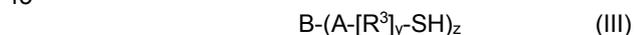
(c) m es un número racional de 0 a 10; y

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

3. La composición de la reivindicación 2, en la que el politioéter terminado en tiol comprende un politioéter terminado en tiol que tiene la estructura de Fórmula (II):

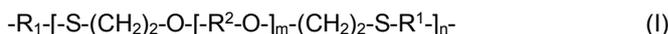


4. La composición de la reivindicación 2, en la que el politioéter terminado en tiol tiene la estructura de Fórmula (III):



en la que:

- 50 (a) A representa una estructura de Fórmula (I):

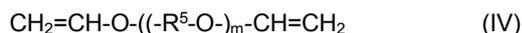


- (b) y es 0 o 1;
 55 (c) R^3 representa un enlace sencillo cuando $y = 0$ y $-S-(CH_2)_2-[O-R^2]_m-O-$ cuando $y = 1$;
 (d) z es un número entero de 3 a 6; y
 (e) B representa un resto de valencia z de un agente de polifuncionalización.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que el politioéter terminado en tiol comprende un politioéter difuncional.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que el polieno comprende un compuesto de polialilo, preferentemente un compuesto de trialilo, más preferentemente un cianurato.

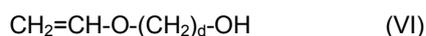
65 7. La composición de la reivindicación 1, en la que el polivinil éter comprende un divinil éter, preferentemente el polivinil éter comprende la estructura de Fórmula (IV):



en la que,

- 5 m es un número entero de 0 a 10; y
 R⁵ es un grupo alquileo lineal C₂₋₆, un grupo alquileo ramificado C₂₋₆, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, o $-\text{[}(-\text{CH}_2)_p-\text{O-]}_q-\text{[}(-\text{CH}_2)_r-\text{]}_r-$, donde, p es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 6, q es un número entero que tiene un valor que varía de 1 a 5 y r es un número entero que tiene un valor que varía de 2 a 10.

- 10 8. La composición de la reivindicación 1, en la que el vinil éter con funcionalidad hidroxilada comprende un hidroxilado vinil éter que tiene la estructura de Fórmula (VI):



- 15 en la que d es un número entero de 0 a 10,
 preferentemente el vinil éter con funcionalidad hidroxilada comprende 4-hidroxibutil vinil éter.

- 20 9. La composición de la reivindicación 1, en la que:

- (a) el mercaptosilano tiene la estructura de fórmula (V):



25 en la que,

- (i) R es un grupo orgánico divalente;
 (ii) R' es hidrógeno o un grupo alquilo;
 (iii) R¹ es hidrógeno o un grupo alquilo; y
 30 (iv) m es un número entero de 0 a 2; y

- (b) el polieno (ii) comprende un trieno.

- 35 10. La composición de la reivindicación 1, en la que el aducto de silano etilénicamente insaturado comprende al menos un grupo tiol y al menos un grupo silano.

11. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende una cantidad esencialmente estequiométrica equivalente de grupos tiol con respecto a grupos eno.

- 40 12. La composición de la reivindicación 1, que comprende un fotoiniciador.

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

14. Un sellador curado preparado mediante curado de la composición de la reivindicación 13.

- 45 15. Un método para preparar un sellador curado que comprende:

- (a) depositar la composición de la reivindicación 13 sobre un sustrato; y
 (b) exponer la composición de sellador sin reaccionar a radiación actínica para proporcionar un sellador curado.