

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 016**

51 Int. Cl.:

C08G 75/04 (2006.01)
B64G 1/00 (2006.01)
C07C 321/00 (2006.01)
C07C 323/12 (2006.01)
C09D 181/02 (2006.01)
C08G 75/02 (2006.01)
C08G 75/0259 (2006.01)
B64G 1/22 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2009 E 17181770 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3284772**

54 Título: **Tioéteres, métodos para su preparación y composiciones que incluyen tales tioéteres**

30 Prioridad:

24.04.2008 US 108782

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

30.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GILMORE, JOHN, R. y
RAO, CHANDRA B.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 751 016 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

Tioéteres, métodos para su preparación y composiciones que incluyen tales tioéteres

5 Campo de la invención

La presente invención está dirigida a tioéteres, métodos para preparar dichos tioéteres y composiciones curables, tales como composiciones de recubrimiento y sellantes, que incluyen dichos tioéteres.

10 Antecedentes de la invención

Se sabe que los compuestos que contienen azufre terminados en tiol son muy adecuados para su uso en diversas aplicaciones, tales como composiciones sellantes aeroespaciales, debido, en gran parte, a su naturaleza resistente al combustible tras la reticulación. Otras propiedades deseables para las composiciones de sellantes aeroespaciales incluyen flexibilidad a baja temperatura, tiempo de curado corto (el tiempo requerido para alcanzar una resistencia predeterminada) y resistencia a temperaturas elevadas, entre otras. Las composiciones sellantes que exhiben al menos algunas de estas características y que contienen compuestos que contienen azufre terminados en tiol se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos n.º 2.466.963, 4.366.307, 4.609.762, 5.225.472, 5.912.319, 5.959.071, 6.172.179, 6.232.401.6.372.849 y 6.509.418.

Los politioéteres que son líquidos a temperatura y presión ambiente y tienen excelente flexibilidad a baja temperatura y resistencia al combustible, como se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179, a menudo se desean en aplicaciones de sellantes aeroespaciales, por ejemplo. Desafortunadamente, dichos politioéteres pueden ser relativamente caros de fabricar debido a los costos de la materia prima, particularmente ciertos politioles de los cuales se derivan dichos politioéteres. Como resultado, sería deseable proporcionar nuevos tioéteres que exhiban propiedades aceptables, a veces sorprendentemente excelentes, tales como resistencia al combustible y resistencia a temperaturas elevadas, en comparación con las descritas en la técnica anterior, pero que pueden producirse sin el uso de un politiol y, por lo tanto, puedan producirse a un coste reducido en comparación con los politioéteres derivados de ciertos politioles.

La presente invención se ha desarrollado en vista de lo anterior.

Sumario de la invención

En ciertos aspectos, la presente invención está dirigida a tioéteres. Estos tioéteres de la presente invención comprenden la estructura (I):



en donde:

(a) cada R, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₂₋₆; un grupo alquileo ramificado C₂₋₁₀, tal como un grupo alquileo ramificado C₂₋₆ o ramificado C₃₋₆ que tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo; un grupo cicloalquileo C₆₋₈; un alquilcicloalquileo C₆₋₁₄, tal como un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀; o un grupo alquilarileno C₈₋₁₀;

(b) cada R₁, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₁₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₁₋₆; un grupo alquileo ramificado C₂₋₁₀, tal como un grupo alquileo ramificado C₂₋₆ o C₃₋₆ que tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo; un grupo cicloalquileo C₆₋₈; un alquilcicloalquileo C₆₋₁₄, tal como un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀; o un grupo alquilarileno C₈₋₁₀;

(c) cada R₂, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₂₋₆; un grupo alquileo ramificado C₂₋₁₀, tal como un grupo alquileo ramificado C₂₋₆ o ramificado C₃₋₆ que tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo; un grupo cicloalquileo C₆₋₈; un alquilcicloalquileo C₆₋₁₄, tal como un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀; o un grupo alquilarileno C₈₋₁₀;

(d) cada X, que puede ser igual o diferente, representa O, S o N-R_i, en donde R_i es como se ha descrito anteriormente;

(e) p tiene un valor de 1 a 5;

(f) q tiene un valor de 0 a 5;

(g) n tiene un valor de al menos 1, tal como al menos 2, y en algunos casos de 2 a 60, de 3 a 60 o de 25 a 35; y

(h) al menos uno, en algunos casos cada uno, de R y R₁ son diferentes entre sí.

En otros aspectos, la presente invención está dirigida a tioéteres que comprenden la estructura (I), en donde:

(a) R representa un grupo n-alquileo C₂;

(b) R₁ representa un grupo n-alquileo C₁;
 (c) R₂ representa un grupo n-alquileo C₂;
 (d) X representa O;

5 (e) p tiene un valor de 1;
 (f) q tiene un valor de 1; y

(g) n tiene un valor de al menos 1, tal como al menos 2, y en algunos casos de 2 a 60, de 3 a 60 o de 25 a 35.

10 En otros aspectos, la presente invención está dirigida a tioéteres que son el producto de reacción de reactivos que comprenden: (a) un compuesto alfa, omega dihalo orgánico, (b) un hidrosulfuro de metal y (c) un hidróxido de metal.

Todavía en otros aspectos, la presente invención está dirigida a composiciones curables, tales como composiciones de recubrimiento y sellantes, que comprenden dichos tioéteres.

15 La presente invención también se dirige, entre otros, a métodos para fabricar dichos tioéteres.

Descripción detallada de realizaciones de la invención

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

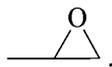
25 Como se ha indicado, ciertas realizaciones de la presente invención están dirigidas a tioéteres. Como se usa en el presente documento, el término "tioéter" se refiere a compuestos que comprenden al menos uno, a menudo al menos dos enlaces tioéter; eso es enlaces "-CH₂-S-CH₂-". En ciertas realizaciones, dichos compuestos son un polímero. Como se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros. A menos que se indique lo contrario, si se usa en el presente documento, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número para materiales poliméricos indicados como "Mn" y obtenidos por cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

30 Ciertas realizaciones de la presente invención están dirigidas a tioéteres que comprenden una estructura que tiene la fórmula (I), descrita anteriormente. Más particularmente, con respecto a la fórmula (I), en ciertas realizaciones: (a) cada R, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₂₋₆;
 35 (b) cada R₁, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₁₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₁₋₆;
 (c) cada R₂, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₂₋₆;
 (d) cada X representa O; (e) p tiene un valor de 1 a 5; (f) q tiene un valor de 0 a 5; (g) n tiene un valor de al menos 1, a menudo al menos dos, como de 2 a 60, de 3 a 60 o, en algunos casos, de 25 a 35; y (h) R y R₁ son diferentes entre sí. Además, en ciertas realizaciones, con respecto a la fórmula (I): (a) R representa un grupo n-alquileo C₂; (b) R₁ representa un grupo alquileo C_n; (c) R₂ representa un grupo n-alquileo C₂; (d) X representa O;
 40 (e) p tiene un valor de 1; (f) q tiene un valor de 1; y (g) n tiene un valor de al menos 1, a menudo al menos dos, como de 2 a 60, de 3 a 60 o, en algunos casos, de 25 a 35.

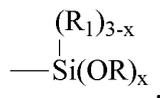
En ciertas realizaciones, los tioéteres de la presente invención tienen una estructura de acuerdo con la fórmula (II):



45 en donde: (a) A representa una estructura que tiene la fórmula (I); y (b) cada R₃, que puede ser igual o diferente, comprende -SH; -OH, alquilo, tal como un grupo n-alquilo C₁₋₁₀, alquileo, tal como un grupo n-alquileo C₁₋₁₀, -NCO,



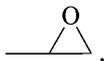
50 o un grupo funcional hidrolizable, tal como un grupo silano, es decir,



55 en donde R y R₁ representan cada uno independientemente un grupo orgánico y x es 1, 2 o 3.

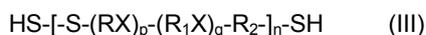
60 Los tioéteres en los que R₃ es -SH que están "sin protección terminal", es decir, incluyen grupos tiol terminales sin reaccionar. Los tioéteres según la invención también incluyen tioéteres "con protección terminal", es decir, tioéteres que incluyen grupos terminales distintos de grupos tiol sin reaccionar. Estos grupos terminales pueden ser, por ejemplo, cualquiera de los grupos mencionados anteriormente, tales como: (i) -OH, tal como podría obtenerse, por ejemplo, (a) haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con un monóxido, tal

como óxido de etileno, óxido de propileno y similares, en presencia de una base, o (b) haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con un alcohol olefínico, tal como, por ejemplo, alcohol alílico o un monoviniléter de un diol, tal como, por ejemplo, etilenglicol monovinil éter, propilenglicol monovinil éter y similares, en presencia de un iniciador de radicales libres; (ii) alquilo, tal como podría obtenerse haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con un alquileno; (iii) alquileno, tal como podría obtenerse haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con una diolefina; (iv) -NCO, tal como podría obtenerse haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con un poliisocianato; (v)



tal como podría obtenerse haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con una glicidilolefina; o (vi) un grupo funcional hidrolizable, tal como podría obtenerse haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con un alcoxisilano olefínico.

En ciertas realizaciones, por lo tanto, el tioéter de la presente invención es un tioéter sin protección terminal que comprende la estructura (III):

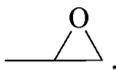


Ciertas realizaciones de la presente invención están dirigidas a tioéteres que comprenden una estructura que tiene la fórmula (III), en la que: (a) cada R, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₂₋₆; (b) cada R₁, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₁₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₁₋₆; (c) cada R₂, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₂₋₆; (d) cada X representa O; (e) p tiene un valor de 1 a 5; (f) q tiene un valor de 0 a 5; (g) n tiene un valor de al menos 1, en algunos casos al menos 2, como de 2 a 60, de 3 a 60 o de 25 a 35; y (h) R y R₁ son diferentes entre sí. Además, en ciertas realizaciones, con respecto a la fórmula (III): (a) R representa un grupo n-alquileo C₂; (b) R₁ representa un grupo n-alquileo C₁; (c) R₂ representa un grupo n-alquileo C₂; (d) X representa O; (e) p tiene un valor de 1; (f) q tiene un valor de 1; y (g) n tiene un valor de al menos 1, en algunos casos al menos 2, como de 2 a 60, de 3 a 60 o de 25 a 35.

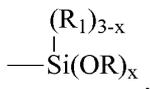
En ciertas realizaciones, el tioéter de la presente invención tiene la fórmula (IV):



en donde: (a) B representa un residuo z-valente de un agente de polifuncionalización; (b) A representa una estructura que tiene la fórmula (I); (c) cada R₃, que puede ser igual o diferente, comprende -SH; -OH, alquilo, tal como un grupo n-alquilo C₁₋₁₀, alquileno, tal como un grupo n-alquileo C₁₋₁₀, -NCO,



o un grupo funcional hidrolizable, tal como un grupo silano, es decir,



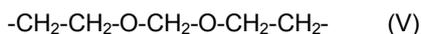
en donde R y R₁ representan cada uno independientemente un grupo orgánico y x es 1, 2 o 3; y (d) z es un número entero de 3 a 6.

Es decir, las realizaciones polifuncionalizadas incluyen tres o más estructuras de la fórmula (I) unidas al residuo de un agente de polifuncionalización apropiado. En ciertas realizaciones, z es 3, y el agente de polifuncionalización es, por lo tanto, un agente trifuncionalizante. En otras realizaciones, la funcionalidad promedio del tioéter varía entre 2,05 y 3,00.

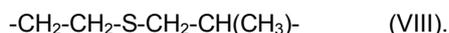
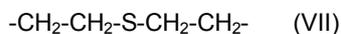
En ciertas realizaciones, los tioéteres de la presente invención se forman a partir de reactivos que comprenden o, en algunos casos, consisten esencialmente en, o, en otros casos, consisten en, (i) un compuesto alfa, omega dihalo orgánico, tales como "x" moles de los mismos, (ii) un hidrosulfuro de metal, tal como ≥2x moles de los mismos, (iii) un hidróxido de metal, tal como ≥2x moles de los mismos y opcionalmente, (iv) una cantidad deseada de agente de polifuncionalización. En ciertas realizaciones, los tioéteres de la presente invención se forman a partir de reactivos que están sustancialmente libres, o, en algunos casos, completamente libres, de cualquier politiol. Como se usa en este documento, el término "sustancialmente libre" significa que el material que se está analizando está presente, en todo caso, como una impureza incidental. En otras palabras, el material no afecta las propiedades del tioéter o la

composición en la que se usa el tioéter. Como se usa en el presente documento, el término "completamente libre" significa que el material que se está analizando no está presente en absoluto. En ciertas realizaciones, el tioéter de la presente invención se produce haciendo reaccionar los reactivos anteriores en presencia de un catalizador de transferencia de fase.

5 Los compuestos alfa, omega dihalo orgánicos adecuados tienen la fórmula química X-R-Y, donde X e Y son halógenos y R es un grupo orgánico. X e Y pueden ser átomos de halógeno diferentes o los mismos átomos de halógeno. Por "alfa, omega" se entiende que se cree que los átomos de halógeno están unidos a extremos opuestos del grupo orgánico. Los halógenos adecuados incluyen, por ejemplo, cloro, bromo y yodo. Los grupos orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, grupos alquilo con 3 o más átomos de carbono, grupos arilo, grupos alquilarilo, grupos alcoxi y grupos arilalcoxi. En ciertas realizaciones, el grupo orgánico comprende un grupo alcoxi, cuyos ejemplos específicos pueden ilustrarse mediante las fórmulas químicas (V) y (VI):



En algunas realizaciones, el grupo orgánico puede comprender un átomo de azufre, cuyos ejemplos específicos pueden ilustrarse mediante las fórmulas químicas (VII) y (VIII):



25 Un ejemplo específico de un compuesto alfa, omega dihalo orgánico que es adecuado para usar en la presente invención es el bis(2-cloroetil) formal.

Los hidrosulfuros metálicos adecuados tienen la fórmula M-SH, donde M es un metal. Los ejemplos específicos de hidrosulfuros metálicos adecuados incluyen, por ejemplo, hidrosulfuro de sodio, hidrosulfuro de potasio, hidrosulfuro de litio, hidrosulfuro de rubidio, hidrosulfuro de cesio, así como mezclas de dos o más de los anteriores. Estos hidrosulfuros metálicos pueden usarse, por ejemplo, como hidratos, mezclas acuosas o anhidras.

Los hidróxidos metálicos adecuados tienen la fórmula M-(OH)_x, donde M es un metal y x es 1, 2, o 3. Ejemplos específicos de hidróxidos metálicos adecuados incluyen, por ejemplo, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, así como mezclas de dos o más de los anteriores. Estos hidróxidos metálicos pueden usarse, por ejemplo, como hidratos, mezclas acuosas o anhidras.

Los catalizadores de transferencia de fase (CTF) adecuados incluyen, por ejemplo, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio y éteres corona. Se puede encontrar una descripción más detallada de la catálisis de transferencia de fase y descripciones de compuestos adecuados como CTF en E. V. Dehmlow, "Catalysis, Phase Transfer", en el volumen 5 de la Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología Química, cuarta edición, Wiley (1996). Se pueden encontrar más ejemplos de CTF en la patente JP04046931, de T. Tozawa et al. En ciertas realizaciones de la presente invención, el catalizador de transferencia de fase comprende bromuro de tetrabutilamonio, 18-corona-6, haluro de tetrafenilfosfonio y/o cloruro de metiltributilamonio. En ciertas realizaciones, una cantidad adecuada de CTF es del 0,01 al 10 % en moles basado en los moles del compuesto o compuestos alfa, omega dihalo orgánicos, tales como del 0,05 al 2,0 % en moles.

Como se ha indicado, un agente de polifuncionalización también puede usarse para preparar ciertos tioéteres de la presente invención, si se desea. En estas realizaciones, los agentes de polifuncionalización adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos trihalo orgánicos, tales como compuestos trihaloalquilo, por ejemplo, trihalopropano. Halógenos adecuados incluyen nuevamente, por ejemplo, cloro, bromo y yodo. En ciertas realizaciones, el agente de polifuncionalización comprende 1,2,3-tricloropropano, 1,1,1-tris(clorometil)propano, 1,1,1-tris(clorometil)etano y/o 1,3,5-tris(clorometil)benceno. En ciertas realizaciones, una cantidad adecuada de compuesto o compuestos trihalo orgánicos es de 0 a 10 moles de compuesto trihalo orgánico por 100 moles de compuesto o compuestos alfa, omega dihalo orgánicos, tal como 1 a 5 moles de compuesto o compuestos trihalo orgánicos por 100 moles de compuestos alfa, omega dihalo orgánicos o, en algunos casos, 3 moles de compuestos trihalo orgánicos por 100 moles de compuestos alfa, omega dihalo orgánicos. Los compuestos trihalo orgánicos, si se usan, a menudo se mezclan con los compuestos alfa, omega dihalo orgánicos para que los compuestos halo halogenados se añadan a la mezcla de reacción.

En ciertas realizaciones, el tioéter descrito anteriormente es un líquido a temperatura ambiente. Además, en ciertas realizaciones, el tioéter descrito anteriormente tiene una viscosidad, al 100 % de sólidos, de no más de 150 Pa·s (1500 poise), tal como 4-50 Pa·s (40-500 poise), a una temperatura de aproximadamente 25 °C y una presión de aproximadamente 101 kPa (760 mm Hg) determinada de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 utilizando un viscosímetro Brookfield CAP 2000. También se puede usar cualquier punto final dentro de los intervalos anteriores.

Como se ha indicado, en ciertas realizaciones, el tioéter descrito anteriormente tiene un peso molecular promedio en número de 300 a 10.000 gramos por mol, tal como de 1000 a 8000 gramos por mol, determinándose el peso molecular por cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno. También se puede usar cualquier punto final dentro de los intervalos anteriores.

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

10 Los Ejemplos en el presente documento ilustran adicionalmente métodos adecuados para hacer realizaciones de los tioéteres de la presente invención.

15 Como se ha indicado, ciertas realizaciones de la presente invención están dirigidas a composiciones, tales como composiciones de sellante, recubrimiento y/o encapsulado eléctrico que incluyen los tioéteres descritos previamente. Como se usa en el presente documento, el término "composición sellante" se refiere a una composición que es capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones atmosféricas, como la humedad y la temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, como agua, combustible y otros líquidos y gases. En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención son útiles, por ejemplo, como sellantes aeroespaciales y recubrimientos para tanques de combustible. En ciertas realizaciones, la composición comprende un tioéter como se describe anteriormente; un agente de curado; y una carga.

20 En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden, además de un tioéter como se ha descrito anteriormente, uno o más polímeros adicionales que contienen azufre. Como se usa en el presente documento, el término "polímero que contiene azufre" se refiere a cualquier polímero que tenga al menos un átomo de azufre, que incluye, pero no se limita a, tioles poliméricos, politioles, tioéteres, politioéteres y polisulfuros. Un "tiol", como se usa en el presente documento, 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 con, por ejemplo, tiogliceroles. Un "politio" se refiere a un compuesto de este tipo que tiene más de un grupo SH, tal como un ditiol o un tiol de funcionalidad superior. Dichos grupos habitualmente son terminales y/o pendientes de manera que tienen un hidrógeno activo que es reactivo con otros grupos funcionales. Como se usa en el presente documento, el término "polisulfuro" se refiere a cualquier compuesto que comprende un enlace azufre-azufre (-S-S-). Un "politio" puede comprender tanto un azufre terminal y/o colgante (-SH) como un átomo de azufre no reactivo (-S- o (-S-S-)). Por lo tanto, el término "politio" generalmente abarca también "politioéter" y "polisulfuro". Los polímeros que contienen azufre adecuados incluyen, por ejemplo, los descritos en las patentes de EE.UU. n.º 6.172.179, 6.509.418 y 7.009.032. Cualquier polímero que contenga azufre usado según la presente invención puede comprender además una funcionalidad adicional, que incluye pero no se limita a la funcionalidad hidroxilo y la funcionalidad epoxidica.

35 En ciertas realizaciones, el tioéter de la presente invención está presente en la composición de la presente invención en una cantidad de al menos el 30 por ciento en peso, tal como al menos el 40 por ciento en peso, o, en algunos casos, al menos el 45 por ciento en peso, basado en el peso total de componentes no volátiles en la composición. En ciertas realizaciones, el tioéter de la presente invención está presente en la composición de la presente invención en una cantidad de no más del 90 por ciento en peso, tal como no más del 80 por ciento en peso o, en algunos casos, no más del 75 por ciento en peso, basado en el peso de todos los componentes no volátiles de la composición.

45 Como se ha indicado, ciertas realizaciones de las composiciones curables de la presente invención también comprenden un agente de curado. Los agentes de curado útiles en ciertas composiciones de la invención incluyen resinas epoxidicas, por ejemplo, diepóxido de hidantoína, éter diglicídico de bisfenol-A, éter diglicídico de bisfenol-F, epóxidos de tipo Novolak y cualquiera de las resinas fenólicas e insaturadas epoxidadas. Otros agentes de curado útiles incluyen compuestos insaturados, tales como ésteres acrílicos y metacrílicos de polioles disponibles en el mercado, compuestos de resinas sintéticas o naturales insaturadas, trialilcianurato y derivados olefinicos terminados de los compuestos de la presente invención.

50 Los compuestos funcionales de isocianato también pueden ser agentes de curado útiles en las composiciones de la presente invención. Los compuestos funcionales de isocianato adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos poliméricos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen poliisocianatos que tienen enlaces de cadena principal elegidos entre enlaces de uretano (-NH-C(O)-O-), enlaces de tiouretano (-NH-C(O)-S-), enlaces de tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), enlaces de ditiouretano (-NH-C(S)-S-) y sus combinaciones.

60 El peso molecular de dicho poliisocianato polimérico puede variar. En ciertas realizaciones, el peso molecular promedio en número (M_n) de cada uno puede ser de al menos 100 gramos/mol, o al menos 150 gramos/mol, o menos de 15.000 gramos/mol, o menos de 5000 gramos/mol. Los valores de peso molecular promedio en número enumerados en el presente documento pueden determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando patrones de poliestireno.

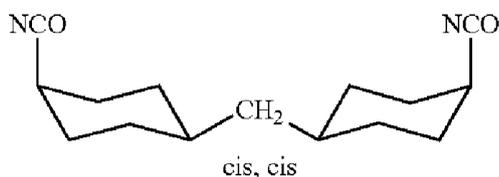
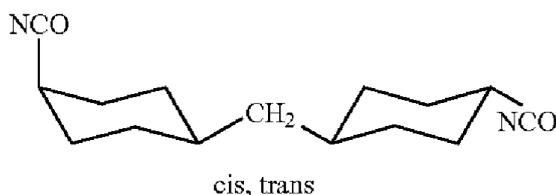
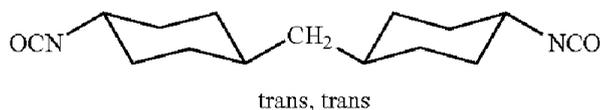
65 Ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados, también incluyen poliisocianatos alifáticos no poliméricos,

poliisocianatos cicloalifáticos en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente al anillo cicloalifático, poliisocianatos cicloalifáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo cicloalifático, los poliisocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente al anillo aromático, y los poliisocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático.

En ciertas realizaciones, el poliisocianato incluye, pero no se limita a, diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos, sus dímeros cíclicos y trímeros cíclicos, y sus mezclas. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, Desmodur N 3300 (trímero de hexametildiisocianato) y Desmodur N 3400 (dímero de hexametilendiisocianato al 60 % y trímero de hexametilendiisocianato al 40 %), que están disponibles en el mercado en Bayer.

En ciertas realizaciones, el poliisocianato incluye dicitclohexilmetano diisocianato y/o mezclas isoméricas del mismo. Como se usa en el presente documento, el término "mezclas isoméricas" se refiere a una mezcla de los isómeros cis-cis, trans-trans y cis-trans del poliisocianato. Ejemplos no limitantes de mezclas isoméricas para usar en la presente invención incluyen el isómero trans-trans de 4,4'-metilendis(ciclohexil isocianato), en lo sucesivo denominado "PICM" (paraisocianato ciclohexilmetano), el isómero cis-trans de PICM, el isómero cis-cis de PICM, y sus mezclas.

A continuación se muestran tres isómeros adecuados de 4,4'-metilendis(ciclohexil isocianato) para usar en la presente invención.

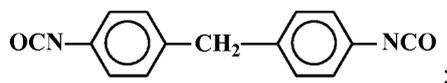


En ciertas realizaciones, la mezcla isomérica puede contener del 10 al 100 por ciento del isómero trans,trans de 4,4'-metilendis(ciclohexil isocianato) (PICM).

Los diisocianatos adicionales que pueden usarse en ciertas realizaciones de la presente invención incluyen 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil-isocianato ("IPDI") y meta-tetrametilxililendiisocianato (1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno) que está disponible en el mercado en Cytec Industries Inc. bajo el nombre comercial TMXDI® (Meta) Aliphatic Isocyanate.

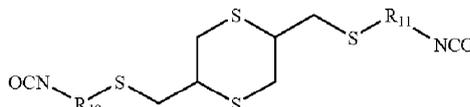
Como se usa en el presente documento, los términos diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos se refieren de 6 a 100 átomos de carbono unidos en una cadena lineal o ciclados que tienen dos grupos terminales reactivos con diisocianato. En ciertas realizaciones, los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos usados en la presente invención pueden incluir TMXDI y compuestos de la fórmula R-(NCO)₂ en donde R representa un grupo alifático o un grupo cicloalifático.

Ejemplos no limitantes adicionales de poliisocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos etilénicamente insaturados; poliisocianatos alicíclicos; poliisocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático, por ejemplo, un α,α'-xililendiisocianato; poliisocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato están unidos directamente al anillo aromático, por ejemplo, benceno diisocianato o metilendiisocianato, que tiene la estructura



poliisocianatos que contienen enlaces sulfuro y/o disulfuro; poliisocianatos aromáticos que contienen enlaces sulfona; poliisocianatos de tipo éster sulfónico, por ejemplo, éster 4-metil-3-isocianatobencenosulfonil-4'-isocianato-fenol; poliisocianatos de tipo amida sulfónica aromática; poliisocianatos heterocíclicos que contienen azufre, por ejemplo, tiofeno-2,5-diisocianato; sus derivados de poliisocianatos halogenados, alquilados, alcoxlados, nitrados, modificados con carbodiimida, modificados con urea y modificados con biuret; y sus productos dimerizados y trimerizados de poliisocianatos.

En ciertas realizaciones, se puede usar un diisocianato de la siguiente estructura:



en donde R_{10} y R_{11} son cada uno independientemente alquilo C_1 a C_3 .

Los ejemplos de poliisocianatos etilénicamente insaturados adecuados incluyen, pero sin limitación, buten diisocianato y 1,3-butadieno-1,4-diisocianato.

Los ejemplos de poliisocianatos alicíclicos adecuados incluyen, pero sin limitación, isoforona diisocianato, ciclohexano diisocianato, metilciclohexano diisocianato, bis(isocianatometil) ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo [2.2.1] -heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo [2.2.1] -heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo [2.2.1] -heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo [2.2.1] -heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo [2.2.1] -heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo [2.2.1] -heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo [2.2.1] -heptano.

Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados en los que los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático también incluyen, pero no se limitan a, bis(isocianatoetil)benceno, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxililén diisocianato, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil) benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenil éter, bis(isocianatoetil) ftalato, mesitilén triisocianato y 2,5-di(isocianatoetil) furano y meta-xililén diisocianato.

Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados que tienen grupos isocianato unidos directamente al anillo aromático también incluyen, pero no se limitan a, fenilén diisocianato, etilfenilén diisocianato, isopropilfenilén diisocianato, dimetilfenilén diisocianato, dietilfenilén diisocianato, diisopropilfenilén diisocianato, trimetilbencén triisocianato, bencén triisocianato, naftalén diisocianato, metilnaftalén diisocianato, bifenil diisocianato, orto-toluidin diisocianato, orto-tolilidín diisocianato, orto-tolilén diisocianato, 4,4'-difenilmetán diisocianato, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, trifenilmetán triisocianato, 4,4'-difenilmetán diisocianato polimérico, naftalén triisocianato, difenilmetano-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-pentaisocianato, difeniléter diisocianato, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, benzofenon diisocianato, carbazol diisocianato, etilcarbazol diisocianato y diclorocarbazol diisocianato.

Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados que contienen enlaces sulfuro o disulfuro incluyen, entre otros, difenilsulfuro-2,4'-diisocianato, difenilsulfuro-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibencil tioéter, bis(4-isocianatometilbenceno)-sulfuro, difenildisulfuro-4,4'-diisocianato, 2,2'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato 3,3'-dimetildifenildisulfuro-6,6'-diisocianato, 4,4'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetoxidifenildisulfuro-4,4'-diisocianato y 4,4'-dimetoxi-difenildisulfuro-3,3'-diisocianato.

Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados que contienen enlaces sulfona también incluyen, entre otros, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-3,3'-diisocianato, bencidinsulfona-4,4'-diisocianato, difenilmetanosulfona-4,4'-diisocianato, 4-metildifenilmetanosulfona-2,4'-diisocianato, 4,4'-dimetoxidifenilsulfona-3,3'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibencilsulfona, 4,4'-dimetildifenilsulfona-3,3'-diisocianato, 4,4'-di-terc-butil-difenilsulfona-3,3'-diisocianato y 4,4'-diclorodifenilsulfona-3,3'-diisocianato.

Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos aromáticos de tipo amida sulfónica, tales como 4-metil-3-isocianato-bencenosulfonil-anilida-3'-metil-4'-isocianato, dibencenosulfonil-etilendiamina-4,4'-diisocianato, 4,4'-metoxibencenosulfonil-etilendiamina-3,3'-diisocianato y 4-metil-3-isocianatobencenosulfonil-anilida-4-etil-3'-isocianato.

Además, se pueden obtener curas útiles mediante el acoplamiento oxidativo de los grupos tiol usando peróxidos orgánicos e inorgánicos (por ejemplo, MnO_2) conocidos por los expertos en la materia. La selección del agente de curado particular puede afectar la T_g de la composición curada. Por ejemplo, los agentes de curado que tienen una

T_g significativamente más baja que la T_g del tioéter o tioéteres pueden disminuir la T_g de la composición curada.

Dependiendo de la naturaleza del tioéter o tioéteres utilizados en la composición, la composición a menudo contendrá del 90 % al 150 % de la cantidad estequiométrica, tal como del 95 al 125 %, del agente o agentes de curado seleccionados.

Las cargas útiles en ciertas realizaciones de las composiciones de la presente invención incluyen las utilizadas comúnmente en la técnica, incluidas las cargas inorgánicas convencionales, tales como negro de humo y carbonato de calcio (CaCO_3), así como cargas ligeras. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la Patente de Estados Unidos n.º 6.525.168 en la col. 4, líneas 23-55. En ciertas realizaciones, las composiciones incluyen del 5 al 60 por ciento en peso de la carga o combinación de cargas, tal como del 10 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Como se apreciará, los tioéteres, agentes de curado y cargas empleados en ciertas composiciones de la invención, así como los aditivos opcionales que se describen a continuación, deben seleccionarse para que sean compatibles entre sí. Los expertos en la materia pueden realizar fácilmente la selección de ingredientes compatibles para las composiciones de la invención sin recurrir a una experimentación excesiva.

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

Además de los ingredientes anteriores, ciertas composiciones de la invención pueden incluir opcionalmente uno o más de los siguientes: colorantes; tixótropos; aceleradores; retardantes; promotores de adhesión; 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/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al recubrimiento en cualquier forma adecuada, como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los recubrimientos de la presente invención.

Los colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, tinturas y tintes, tales como los utilizados en la industria de la pintura y/o listados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable bajo las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Se pueden incorporar colorantes en los recubrimientos mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso será conocido para un experto en la materia.

Ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmentos incluyen, pero no se limitan a, pigmento bruto de carbazol dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo de sal (lacas), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y policíclico ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, diquetopirrol pirrol rojo ("DPPBO rojo"), dióxido de titanio, negro de humo y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "carga de color" se pueden usar indistintamente.

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

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

Como se ha señalado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersas y/o partículas de colorante que producen un color visible y/u opacidad y/u efecto visual deseado. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes 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 moliendo pigmentos orgánicos o inorgánicos con materiales de molienda que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas de ejemplo y los métodos para fabricarlas se identifican en la Patente de Estados Unidos n.º 6.875.800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Para minimizar la reaglomeración de nanopartículas dentro del recubrimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas recubiertas de resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas recubiertas de resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la

nanopartícula. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas recubiertas de resina y los métodos para fabricarlas se identifican en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos 2005-0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, la Solicitud Provisional de los Estados Unidos n.º 60/482.167 presentada el 24 de junio de 2003 y la Solicitud de Patente de los Estados Unidos n.º de serie 11/337.062, presentada el 20 de enero de 2006.

5 Ejemplos de composiciones de efectos especiales que pueden usarse en las composiciones de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, como opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de modo que el color del recubrimiento cambia cuando el recubrimiento se ve en diferentes ángulos. Ejemplos de composiciones de efectos de color se identifican en la Patente de Estados Unidos n.º 6.894.086. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia resulte de una diferencia en el índice de refracción dentro del material y no debido a una diferencia en el índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

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

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

30 Los catalizadores de curado conocidos en la técnica, como las aminas, a menudo están presentes en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Ejemplos específicos de aceleradores útiles son, sin limitación, 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO®, disponible en el mercado en Air Products, Chemical Additives Division, Allentown, Pa.) y DMP-30® (una composición acelerante que incluye 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol, disponible en el mercado en Rohm and Haas, Filadelfia, Pa.). Sin embargo, sorprendentemente se ha descubierto que ciertas realizaciones de la presente invención curarán en condiciones ambientales incluso en ausencia de dicho acelerador de curado.

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

45 En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden un plastificante que, al menos en algunos casos, puede permitir que la composición incluya tioéter o tioéteres que tienen una T_g más alta de lo que normalmente sería útil en un sellante aeroespacial. Es decir, el uso de un plastificante puede reducir efectivamente la T_g de la composición y, por lo tanto, aumentar la flexibilidad a baja temperatura de la composición polimerizable curada más allá de lo que cabría esperar sobre la base de la T_g de los tioéteres solos. Los plastificantes que son útiles en ciertas realizaciones de las composiciones de la presente invención incluyen, por ejemplo, ésteres de ftalato, parafinas cloradas y terfenilos hidrogenados. El plastificante o combinación de plastificantes a menudo constituye del 1 al 40 por ciento en peso, tal como del 1 al 10 por ciento en peso de la composición. En ciertas realizaciones, dependiendo de la naturaleza y la cantidad de plastificante o plastificantes utilizados en la composición, se pueden usar tioéteres de la invención que tienen valores de T_g de hasta -50°C , tales como hasta -55°C .

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

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

65 En ciertas realizaciones, las composiciones, tales como las composiciones sellantes descritas previamente, se

incorporan como composiciones de múltiples paquetes, tales como composiciones en dos paquetes, en donde un paquete comprende el polímero de tioéter descrito previamente y el segundo paquete comprende el agente de curado. Los aditivos y otros materiales descritos anteriormente se pueden añadir a cualquier paquete según se desee o sea necesario. Los dos paquetes simplemente se mezclan en el momento de uso o próximo al mismo.

5 Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar a cualquiera de varios sustratos. Los sustratos comunes a los que se aplican las composiciones de la presente invención pueden incluir titanio, acero inoxidable, aluminio, anodizado, imprimado, revestido orgánico y sus formas revestidas con cromato, epoxi, uretano, grafito, compuesto de fibra de vidrio, KEVLAR®, acrílicos y policarbonatos.

10 Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior mediante cualquier proceso de recubrimiento adecuado conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, por extrusión, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rodillo directo, recubrimiento de rodillo inverso, recubrimiento de cortina, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por cepillo, recubrimiento por vacío y sus combinaciones. El método y el aparato para aplicar la composición al sustrato pueden determinarse, al menos en parte, por la configuración y el tipo de material del sustrato.

15 En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención son resistentes al combustible. Como en este documento se usa el término "resistente al combustible" significa que las composiciones de la presente invención, cuando se aplican a un sustrato y se curan, pueden proporcionar un producto curado, tal como un sellante, que tiene 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 inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiental en el fluido de referencia de chorro (JRF) tipo 1 según métodos similares a los descritos en el Fluido de referencia de chorro JRF tipo 1 de la norma ASTM D792 o AMS 3269, como se emplea en este documento para la determinación de la resistencia del combustible, tiene la siguiente composición (ver AMS 2629, expedido el 1 de julio de 1989), §3.1.1 y siguientes, disponible en SAE (Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa.):

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

20 De hecho, fue un descubrimiento sorprendente que ciertas realizaciones de la presente invención exhiban excelentes propiedades de resistencia al combustible (porcentaje de aumento de volumen de no más del 10 % como se describe anteriormente, que a menudo se asocia con polisulfuros), así como excelentes propiedades de resistencia a elevadas temperaturas (buena resistencia a la tracción y propiedades de alargamiento después de 8 horas de exposición a 360 °F (182 °C), que a menudo se asocia con polioéteres).

35 En ciertas realizaciones, los productos curados, tales como sellantes, de la presente invención tienen una buena flexibilidad a baja temperatura según lo determinado por métodos conocidos, por ejemplo, por los métodos descritos en la AMS (Especificación de material aeroespacial) 3267 §4.5.4.7, MIL-S (Especificación militar) -8802E §3.3.12 y MIL-S-29574, y por métodos similares a los descritos en la ASTM (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales) D522-88. Las formulaciones curadas que tienen una buena flexibilidad a baja temperatura son deseables en aplicaciones aeroespaciales porque las formulaciones están sujetas a amplias variaciones en las condiciones ambientales, como la temperatura y la presión, y condiciones físicas como la contracción y expansión y vibración de las juntas.

40 En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención también se curan relativamente rápido en condiciones ambientales. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, las composiciones proporcionan una película libre de pegajosidad en no más de 1 hora, en algunos casos no más de ½ hora, después de la aplicación y el curado en condiciones ambientales. Para los fines de la presente invención, el tiempo libre de pegajosidad se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la AMS 3265B, § 3.6.8, procedimiento de prueba AS5127/1, § 5.8.

45 En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que tiene un alargamiento de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 500 psi cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de prueba AS5127/1, § 7.7.

50 En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención proporcionan un producto curado, tal como un sellante que tiene una resistencia al cizallamiento superior a 200 psi (1379 kPa), en algunos casos al menos 400 psi (2758 kPa) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en BSS 7272.

55 Como debería ser evidente a partir de la descripción anterior, la presente invención también está dirigida a métodos para sellar una abertura utilizando una composición de la presente invención. Estos métodos comprenden (a) aplicar una composición de la presente invención a una superficie para sellar la abertura; y (b) permitir que la composición se cure, por ejemplo, bajo condiciones ambientales. Como también se apreciará, la presente invención también está

60

dirigida a vehículos aeroespaciales que comprenden al menos una superficie recubierta con una composición de recubrimiento de la presente invención, así como a vehículos aeroespaciales que comprenden al menos una abertura que está sellada con una composición sellante de la presente invención.

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

Ejemplos

10

Ejemplo 1: Síntesis de politioéter protegido terminalmente con mercaptano

Se cargaron copos sólidos de hidrato de hidrosulfuro de sodio (834,04 g; pureza: 70 %; 10,42 moles) en un matraz de 4 bocas de 5 litros seguido de agua (1,696 kg). El matraz se enjuagó con nitrógeno y se inició la agitación. Se añadió hidróxido de sodio acuoso recién preparado (306,18 g, concentración: 50 %; 3,83 moles) a la solución de hidrosulfuro de sodio seguido por el catalizador de transferencia de fase A-175 (14,06 g, 0,06 moles). La mezcla de reacción se calentó a 160 °F (71 °C). Se añadió una mezcla de 2-cloroetilformal (748,89 g, 4,33 moles) y 1,2,3-tricloropropano (19,86 g, 0,13 moles) a 160-165 °F (71-74 °C) durante 6,5 horas y la agitación continuó durante otras 2 horas. El calentamiento continuó a 175-180 °F (79-82 °C) durante 8 horas y a 185-190 °F (85-88 °C) durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. La capa polimérica parcialmente emulsionada se separó y se lavó con cinco porciones de 400 ml de agua. El último lavado estuvo libre de hidrosulfuro de sodio como se ha indicado mediante la prueba de papel con acetato de plomo. La capa polimérica se lavó luego con agua acidificada (400 ml de agua que contenía 2 ml de ácido fórmico al 95 %; pH: 2-3) y se disolvió en 1,2 litros de cloroformo. La porción orgánica se separó, se filtró a través de una banda de sulfato de sodio anhidro y se concentró para dar 583 g de un polímero blanquecino; peso equivalente de mercaptano: 1816 (método de titulación de yodo); viscosidad: 122P (husillo n.º 6, a 100 rpm; viscosímetro Brookfield Cap 2000).

Ejemplo 2: Preparación de la formulación del sellante

30 La Parte A de la formulación del sellante se preparó mezclando 59,9 partes en peso del politioéter del Ejemplo 1, 39,0 partes en peso de carbonato de calcio, 0,6 partes en peso de dióxido de titanio y 0,5 partes en peso de 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO®, disponible en el mercado en Air Products, Chemical Additives Division, Allentown, Pa.).

35 La Parte B de la formulación del sellante se preparó mezclando 0,9 partes en peso de un promotor de adhesión de epoxisilano, 11,1 partes en peso de polifenilo modificado con HB-40 (disponible en el mercado en Solutia, Inc.); 41,6 partes en peso de carbonato de calcio; 46,2 partes en peso de resina epoxi Epon 828; y 0,2 partes en peso de negro de humo.

40 El sellante se preparó para la prueba mezclando 100 partes de la Parte A y 14 partes de la Parte B. Un sellante preparado a partir de la composición anterior exhibió las propiedades expuestas en la Tabla 1.

TABLA 1

Probado de acuerdo con los métodos en SAE AS5127/1 (excepto como se indica)	
Propiedad	Resultado
Tiempo de aplicación	2 horas
Encuentra tiempo libre	4 horas
24 horas de dureza	48 Shore A
14 días de dureza	52 Shore A
Aumento de volumen: JRF Tipo 1, 7 días a 140 °F (60 °C)	6 %
Pérdida de peso: JRF Tipo 1, 7 días a 140 °F (60 °C)	5 %
<u>Alargamiento y tracción</u>	
Curado convencional durante 7 días	300 psi (2068 kPa)/400 %
7 días a 140 °F (60 °C) en JRF tipo I	250 psi (1724 kPa)/400 %
8 horas a 360 °F (180 °C)	180 psi (1241 kPa)/130 %
<u>Adhesión</u>	
Curado convencional durante 7 días	Probado en el panel Mil C-27725
7 días a 140 °F (60 °C) en JRF tipo I	43 pli, 100 % de falla cohesiva
	35 pli, 100 % de falla cohesiva

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

REIVINDICACIONES

1. Un tioéter que comprende la estructura de Fórmula (1):



donde,

10 el tioéter tiene una funcionalidad promedio de entre 2,05 y 3,0;
 cada R, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀;
 cada R₁, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₁₋₁₀;
 cada R₂, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀;

15 cada X representa O;
 p tiene un valor de 1 a 5;
 q tiene un valor de 0 a 5;
 n tiene un valor de al menos 1; y
 al menos un R y R₁ son diferentes entre sí.

20 2. El tioéter de la reivindicación 1, en donde,

R representa un grupo n-alquileo C₂;
 R₁ representa un grupo alquileo C₁;
 R₂ representa un grupo n-alquileo C₂;
 25 X representa O;
 p tiene un valor de 1;
 q tiene un valor de 1; y
 n tiene un valor de al menos 1.

30 3. El tioéter de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde n tiene un valor de al menos 2, de 2 a 60 o de 25 a 35.

4. El tioéter de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el tioéter comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden (a) un compuesto alfa, omega dihalo orgánico, (b) un hidrosulfuro de metal, (c) un hidróxido de metal, y (d) un agente de polifuncionalización, en donde el agente de polifuncionalización comprende un compuesto trihalo orgánico.

5. El tioéter de la reivindicación 4, en el que los reactivos comprenden de 1 a 10 moles del compuesto trihalo orgánico por 100 moles del compuesto alfa, omega dihalo orgánico.

40 6. El tioéter de cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, en donde el compuesto alfa, omega dihalo orgánico tiene la fórmula química X-R-Y, donde X e Y son halógenos y R es un grupo orgánico que comprende un grupo alcoxi, en donde el grupo alcoxi comprende preferiblemente:



y/o



7. El tioéter de la reivindicación 6, en donde, el compuesto alfa, omega dihalo orgánico comprende bis(2-cloroetil)formal; y el compuesto trihalo orgánico comprende 1,2,3-tricloropropano, 1,1,1-tris(clorometil)propano, 1,1,1-tris(clorometil)etano, 1,3,5-tris(clorometil)benceno o una combinación de cualquiera de los anteriores; o el compuesto trihalo orgánico comprende 1,2,3-tricloropropano.

8. Una composición que comprende el tioéter de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. La composición de la reivindicación 8, que comprende un agente de curado, en donde el agente de curado comprende una resina epoxídica, un compuesto con función isocianato, un peróxido orgánico o un peróxido inorgánico.

10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, que comprende un polisulfuro.

65 11. Un sellante curado que comprende la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.

12. Una pieza que comprende una superficie al menos parcialmente recubierta con el sellante curado de la reivindicación 11.