



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 064**

51 Int. Cl.:
C08L 81/02 (2006.01)
C08L 81/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05818609 .9**
86 Fecha de presentación : **02.09.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1786867**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

54 Título: **Composiciones preformadas perfiladas que comprenden mezclas de polímeros.**

30 Prioridad: **08.09.2004 US 935857**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2008

73 Titular/es: **PRC-DESOTO INTERNATIONAL, Inc.**
5430 San Fernando Road
Glendale, California 91203, US

72 Inventor/es: **Cosman, Michael, A. y**
Balladares, Adrian, K.

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 300 064 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones preformadas perfiladas que comprenden mezclas de polímeros.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones preformadas perfiladas y al uso de composiciones preformadas para sellar aperturas.

10 Antecedentes de la invención

La interferencia electromagnética se puede definir como alteraciones eléctricas por conducción o radiación, no deseadas, a partir de una fuente electrónica, que incluye a las transitorias, que puede interferir con el funcionamiento de otros aparatos eléctricos o electrónicos. Estas alteraciones pueden ocurrir a frecuencias a lo largo del espectro electromagnético. A menudo, el término de interferencia de radiofrecuencia (RFI) es intercambiable con el de interferencia electromagnética (EMI), aunque RFI se refiere, más apropiadamente, a la porción de radiofrecuencia del espectro electromagnético definida, generalmente, como de 10 kilohercios (kHz) a 100 gigahercios (GHz).

El equipo electrónico está normalmente encerrado en una carcasa. La carcasa no sólo sirve como una barrera física para proteger al equipo del ambiente, sino también puede servir para apantallar la radiación EMI/RFI. Los recintos que tienen la capacidad de absorber y/o reflejar energía EMI/RFI se podrían utilizar para confinar la energía EMI/RFI en el dispositivo fuente, y para aislar el dispositivo u otros dispositivos externos de otras fuentes EMI/RFI. Para mantener la accesibilidad a los componentes internos, la mayoría de los recintos están provistos con accesos que se pueden abrir o desmontar, tales como puertas, trampillas, paneles o cubiertas. Normalmente, existen huecos entre los accesos y las superficies de contacto correspondientes que reducen la eficiencia del apantallamiento electromagnético al presentar aperturas a través de las que se podría emitir energía radiante. Estos huecos presentan, también, discontinuidades y en la conductividad a tierra y de superficie de la carcasa y, en algunos casos, podrían generar una segunda fuente de radiación EMI/RFI al funcionar como una antena de ranura.

Para rellenar los huecos entre las superficies de contacto de la carcasa y de los accesos desmontables se usan juntas y otros sellados para mantener la continuidad eléctrica a través de la estructura y para excluir degradantes ambientales tales como materiales en partículas, humedad y especies corrosivas. Tales sellados están unidos o conectados mecánicamente a una o ambas superficies de contacto y funcionan estableciendo una vía de conductividad continua al adaptarse a las irregularidades de la superficie por aplicación de una presión.

Los procedimientos convencionales para fabricar juntas de apantallamiento de EMI/RFI incluyen extrusión, moldeo y troquelado. El moldeo implica la compresión o moldeo por inyección de una resina no curada o termoplástica en una configuración determinada. El troquelado implica la formación de una junta de material polimérico curado, que se corta o se forja en una configuración determinada utilizando un molde. Los procedimientos de formación en el sitio (FIP) se usan también para formar juntas de apantallamiento EMI/RFI en las el proceso implica la aplicación de un lecho de una composición viscosa, curable, conductiva eléctricamente en un estado fluido a una superficie que, posteriormente, se cura en el sitio por aplicación de calor, humedad atmosférica o radiación ultravioleta, para formar una junta de apantallamiento EMI/RFI conductiva eléctricamente.

Normalmente, se dota a las juntas poliméricas de conductividad eléctrica y apantallamiento EMI/RFI efectivos mediante la incorporación de materiales conductores en la matriz polimérica. Los elementos conductores pueden incluir partículas de metal o metalizadas, tejidos, mayas y fibras. El metal puede estar en forma de, por ejemplo, filamentos, partículas, escamas o esferas. Los ejemplos de metales incluyen cobre, níquel, plata, aluminio, estaño y acero. Otros materiales conductores que se usan para dotar de apantallamiento EMI/RFI efectivo a composiciones poliméricas incluyen partículas conductoras o fibras que comprenden carbón o grafito. También se podrían usar polímeros conductores tales como politiofenos, polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno)vinilo, sulfuro de polifenileno, polifenileno y poliacetileno.

Además de apantallamiento de la radiación EMI/RFI, en ciertas aplicaciones también es deseable que el sellado sea transparente a la radiación de amplio espectro incidente, usada con propósitos de detección, localización o reconocimiento. Por ejemplo, la radiación de microondas de 5-18 GHz, 35 GHz, 94 GHz, 140 GHz y 220 GHz, tienen utilidad militar significativa. El material reflejará parcialmente y absorberá parcialmente la radiación electromagnética incidente sobre una superficie y la suma de estos efectos determinará la efectividad del apantallamiento. La efectividad del apantallamiento depende de varios factores que incluyen la frecuencia de la radiación electromagnética, la conductividad del material de apantallamiento, el grosor y la permeabilidad del material de apantallamiento y la distancia entre la fuente de radiación y la pantalla EMI/RFI. A frecuencias altas, superiores a aproximadamente 10 GHz, la efectividad del apantallamiento está determinada principalmente por la capacidad del material de apantallamiento para absorber la radiación incidente. Las partículas ferromagnéticas con alta permeabilidad, tales como hierro, carbonilo de hierro, aleaciones metálicas de cobalto y aleaciones metálicas de níquel, se usan como materiales para absorber radiaciones.

Además de proporcionar una conductividad eléctrica continua y efectividad en el apantallamiento EMI/RFI, en ciertas aplicaciones es deseable que las juntas o sellados en superficies expuestas al ambiente, tal como en vehículos

de aviación o aeroespaciales, no conduzcan a la corrosión de las superficies metálicas. Cuando materiales metálicos distintos y/o materiales conductores compuestos se juntan en presencia de un electrolito, se establece un potencial galvánico en la superficie de separación entre conductores distintos. Cuando el sellado entre las superficies se expone al ambiente, particularmente bajo condiciones ambientales severas tal como niebla salina o niebla salina que contiene una alta concentración de SO₂, se produce la corrosión de la menos noble de las superficies conductoras. La corrosión podría conducir a una degradación de la efectividad del apantallamiento EMI/RFI del sellado. Mecanismos distintos de los potenciales galvánicos, por ejemplo corrosión por cavitación, podrían comprometer también la integridad mecánica y eléctrica del recinto.

Los polímeros de polisulfuro son conocidos en la técnica. Fettes and Jorzak, Industrial Engineering Chemistry, November, 1950, páginas: 2.217-2.223 caracterizaron la producción de polímeros de polisulfuro. El uso comercial de los polímeros de polisulfuro en la fabricación de materiales de sellado para aplicaciones aeroespaciales se conoce y se usa comercialmente desde hace tiempo. Los materiales de sellado de polisulfuro se han usado para sellar el fuselaje exterior de aeronaves debido a la alta resistencia a la tracción, la alta resistencia al desgarro, la resistencia térmica y la resistencia a luz ultravioleta. Los materiales de sellado de polisulfuro se han usado para sellar tanques de fuel de aeronaves debido a la resistencia al fuel y a la adhesión, tras la exposición al fuel.

Los materiales para sellado se aplican generalmente por extrusión utilizando una pistola. La extrusión de un material de sellado para sellar aperturas en la estructura de un avión, tales como las asociadas al acceso a las puertas o paneles puede requerir una cantidad de esfuerzo significativa. El perímetro interior de la apertura de la puerta de acceso está enmascarado y el perímetro exterior de la puerta de acceso está recubierto con un agente de liberación para evitar el sellado de un dispositivo de cierre de la puerta de acceso. El material de sellado se extruye y la puerta de acceso se pone en su lugar y se sujeta con una abrazadera para impulsar el exceso de material de sellado alrededor de la puerta de acceso. Se deja que se cure el material de sellado y el exceso de éste se elimina. Este procedimiento consume mucho tiempo y puede añadir unas demandas de trabajo significativas en el mantenimiento de las aeronaves con muchas puertas de acceso. Algunas aeronaves pueden tener tantas como cien o más puertas de acceso que se usan para cubrir equipos o ajustes electrónicos sensibles a los que se debe acceder periódicamente.

De acuerdo con esto, es deseable proporcionar composiciones y procedimientos de sellado de puertas de acceso, por ejemplo, las de una aeronave de aviación o un vehículo aeroespacial, que no requieran tanto trabajo y tiempo como el procedimiento de extrusión convencional, para el sellado de las puertas de acceso. También es deseable proporcionar composiciones y procedimientos tales que proporcionen un apantallamiento EMI/RFI efectivo y provoquen una corrosión mínima de las superficies conductoras.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a composiciones preformadas perfiladas, que comprenden una mezcla polimérica que comprende, al menos, un componente polisulfuro y, al menos, un componente politioéter.

La presente invención se refiere, además, a procedimientos para el sellado de una apertura que comprenden: (a) cubrir la apertura con la composición preformada perfilada de la presente invención; y (b) curado de la composición de forma que selle la apertura.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una composición preformada perfilada, que comprende una mezcla polimérica que comprende, al menos, un componente polisulfuro y, al menos, un componente politioéter. El término “preformada” se refiere a una composición que se puede generar en una forma particular para facilitar su empaquetamiento, almacenamiento y/o aplicación. Una composición que está preformada se le puede volver a moldear en cualquier forma, bien intencionadamente, o como resultado del envío y/o manejo. El término “perfilada” se refiere a una configuración tal que el grosor de la composición preformada sea sustancialmente menor que la dimensión lateral e incluye, pero no se limita a, cintas, hojas y moldes para cortes o juntas. El “perfilado” puede ser en forma de una cinta, en el sentido de una forma estrecha, tira o banda, que se puede almacenar como rollos, bobinas o tiras. También se puede troquelar el “perfilado” a las dimensiones de la apertura que se va a sellar.

“Material de sellado” y términos similares se refieren a composiciones que tienen la capacidad de resistir las condiciones atmosféricas tales como humedad y/o temperatura y/o, al menos, bloquear parcialmente la transmisión de materiales tales como el agua, fuel y/o otros líquidos y gases.. Frecuentemente, los materiales de sellado tienen también propiedades adhesivas. El término “Abertura” se refiere a un agujero, hueco, ranura u otra abertura. El término “abertura elongada” se refiere a una abertura tal que la longitud es, al menos, tres veces su anchura. “Apantallamiento” y términos similares se refieren a la capacidad de desviar, dirigir y/o reflejar la energía electromagnética incidente. La efectividad de apantallamiento representa la relación de la energía electromagnética que pasa a través de una pantalla respecto de la energía electromagnética que incide en la pantalla.

La mezcla polimérica de la presente invención comprende, al menos, un componente polisulfuro y, al menos, un componente politioéter. El “componente polisulfuro” de la presente invención comprende un polímero polisulfuro que contiene múltiples enlaces azufre-azufre, esto es -[S-S]-, en la estructura del polímero y/o en las posiciones terminales o colgantes de la cadena polimérica. Normalmente, los polímeros polisulfuro en la presente invención tendrán dos o

ES 2 300 064 T3

más enlaces azufre-azufre. Polisulfuros adecuados están comercialmente disponibles en Akzo Nobel bajo el nombre de THIOPLAST. Los productos THIOPLAST están disponibles en un amplio intervalo de pesos moleculares que oscilan, por ejemplo, entre por debajo de 1100 a por encima de 8000, con un peso molecular que es el peso molecular medio en gramos por mol. Son particularmente adecuados los números medios de peso molecular comprendidos entre 1000 y 4000. La densidad de reticulado de estos productos varía, también, dependiendo de la cantidad de agente de reticulado utilizado. El contenido “-SH”, esto es, el contenido en mercaptano, de estos productos también varía. El contenido en mercaptano y el peso molecular del polisulfuro pueden afectar a la velocidad de curado de la mezcla, aumentando la velocidad de curado con el peso molecular.

En algunas formas de realización, es deseable usar una combinación de polisulfuros para alcanzar el peso molecular y/o densidad de reticulado deseados en la mezcla polimérica. Pesos moleculares y/o densidades de reticulado diferentes puede contribuir a características de la mezcla, y de composiciones que incorporan la mezcla, diferentes. Por ejemplo, las mezclas en las que el componente polisulfuro comprende más de un polímero polisulfuro y uno de los polímeros polisulfuro tiene un peso molecular de aproximadamente 1000, tienen propiedades de no cristalización deseables.

El segundo componente en la mezcla polimérica de la presente invención es un politioéter. El “componente politioéter” de la presente invención es un polímero que comprende, al menos, un enlace politioéter, esto es, $[-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-]$. Los politioéteres típicos tienen de 8 a 200 de estos enlaces. Los politioéteres adecuados para su uso en la presente invención incluyen los descritos en la Patente de EE.UU No. 6.372.849. Normalmente, los politioéteres adecuados tienen un número medio de peso molecular de 1.000 a 10.000, tal como de 2.000 a 5.000, o de 3.000 a 4.000. En algunas formas de realización, el componente politioéter terminará en grupos no reactivos, tales como alquilo, y en otras formas de realización contendrá grupos reactivos en las posiciones terminales o colgantes. Los grupos reactivos típicos son tiol, hidroxilo, amino, vinilo y epoxi. Para un componente politioéter que contiene grupos reactivos funcionales, la funcionalidad media oscila normalmente de 2,05 a 3,0, tal como de 2,1 a 2,6. Una funcionalidad específica media se puede alcanzar por una selección adecuada de los ingredientes reactivos. Ejemplos de politioéteres adecuados están disponibles en PRC-Desoto International, Inc., bajo el nombre comercial de PERMAPOL, tal como PERMAPOL P-3,1E o PERMAPOL P-3. Al igual que con el componente polisulfuro, se pueden usar combinaciones de politioéteres para preparar el componente politioéter según la presente invención.

Las mezclas de polímeros de la presente invención se pueden preparar según cualquiera de los medios estándares conocidos en la técnica, tal como por mezclado del componente polisulfuro y el componente politioéter en un mezclador estándar tal como un mezclador Cowls o un mezclador planetario. La relación del componente polisulfuro respecto del componente politioéter en la mezcla puede oscilar de 10:90 a 90:10. Una relación de 50:50 es particularmente adecuada para algunas formas de realización. El peso molecular de la presente mezcla polimérica es normalmente de 1.000 a 8.000, tal como de 3.500 a 4.500, medido teóricamente o usando GPC. La Tg de la mezcla polimérica es, normalmente, -70°C o menor, tal como -60°C o menor. La viscosidad de la mezcla será normalmente inferior que la viscosidad del polisulfuro que tiene un peso molecular comparable; esto contribuye a facilitar el manejo de las presentes composiciones y podría minimizar, sino eliminar, la necesidad de disolventes.

La mezcla polimérica en las presentes composiciones comprende normalmente del 10 al 50 por ciento en peso, tal como del 20 al 30 por ciento en peso, con porcentajes en peso basados en el peso de la composición preformada total.

En determinadas formas de realización, la composición preformada de la presente invención comprende adicionalmente un agente de curado adecuado. El término “agente de curado” se refiere a cualquier material que se puede añadir para acelerar el curado o la gelificación de la mezcla polimérica. En algunas formas de realización, el agente de curado es reactivo a una temperatura de 10°C a 80°C . El término “reactivo” significa que es capaz de reaccionar químicamente e incluye cualquier nivel de reacción, desde una reacción parcial a la reacción completa de un reactivo. En ciertas formas de realización, el agente de curado es reactivo cuando proporciona reticulado o gelificación de un polímero que contiene azufre. El término “curado” se refiere al punto en el que la composición alcanza una dureza de curado de 30 con un durómetro del tipo “A”, medida según las especificaciones ASTM D2240.

En ciertas formas de realización, la composición preformada comprende un agente de curado que contiene agentes oxidantes que oxidan los grupos mercaptano terminales en la mezcla polimérica. Los agentes de curado útiles incluyen dióxido de plomo, dióxido de manganeso, dióxido de calcio, perborato sódico monohidrato, peróxido cálcico, peróxido de zinc, dicromato y epoxi. Otros agentes de curado adecuados podrían contener grupos funcionales reactivos que son reactivos con los grupos funcionales en la mezcla polimérica. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, politioles tales como politioéteres; poliisocianatos tales como diisocianato de isoforono, diisocianato de hexametileno y las mezclas y los derivados isocianurato de los mismos; y poliepóxidos. Los ejemplos de poliepóxidos incluyen diepóxido de hidantoina, epóxidos de Bisfenol-A, epóxidos de Bisfenol-F, epóxidos tipo Novolac, poliepóxidos alifáticos y resinas epoxidizadas insaturadas y fenólicas. El término “poliepóxido” se refiere a un material que tiene un equivalente 1,2-epoxi mayor de uno e incluye monómeros, oligómeros y polímeros. También se pueden usar aceleradores o retardadores del curado, tales como una mezcla aceleradora del curado dimetileno/tiuramo/polisulfuro o el retardador del curado ácido esteárico, que retardará la tasa de curado extendiendo, por tanto, “el tiempo útil de empleo” de la composición. Para controlar las propiedades de la composición, se podrían usar uno o más materiales capaces de eliminar, al menos parcialmente, la humedad de la composición, tal como un tamiz molecular en polvo.

Las composiciones preformadas de la presente invención pueden comprender también uno o más aditivos. El término “aditivos” se refiere a los componentes no reactivos en la composición preformada que proporcionan una propiedad

ES 2 300 064 T3

deseada. Los ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes de carga, promotores de la adhesión y plastificantes. Los agentes de carga útiles en las presentes composiciones, especialmente para aplicaciones aeroespaciales, incluyen los usados comúnmente en la técnica, tales como negro de carbón, carbonato cálcico (CaCO_3), sílice, nylon y similares. Los compuestos de carga encapsulados ilustrativos incluyen a los materiales de alto intervalo de banda como el sulfuro de zinc y los compuestos de bario inorgánicos. En una forma de realización, las composiciones incluyen aproximadamente del 10 al 70 por ciento en peso de un agente de carga, o una combinación de agentes de carga, seleccionados, tal como de aproximadamente el 10 al 50 por ciento en peso en base al peso total de la composición. En una forma de realización, se usa una combinación de mica y poliamida como componente de carga.

La mica es un silicato caracterizado por una capacidad de rotura basal que dota de flexibilidad a las láminas. Las micas incluyen la moscovita, la flogopita y la biotita, naturales, así como la fluoroflogopita y el bario disilíceo sintéticos. La preparación de micas sintéticas se describe en la "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 13, pp. 398-424, John Wiley & Sons (1967). La mica proporciona flexibilidad y maleabilidad a la composición preformada y reduce la adherencia. El polvo de poliamida proporciona viscosidad y reduce la adherencia de la composición preformada. Las resinas de poliamida se pueden producir mediante la reacción de condensación de ácidos grasos dimerizados, tal como el ácido linoleico dimerizado, con poliaminas alifáticas inferiores, tales como, por ejemplo, la etilendiamina o la dietilentriamina, de forma que el producto final tiene múltiples grupos amida en la estructura de la resina. Un procedimiento para la fabricación de resinas de poliamida se revela en la Patente de EE.UU No. 2.450.940. Las resinas de poliamida adecuadas para la composición preformada son sólidas a la temperatura de uso y, normalmente, tienen un número medio de peso molecular de, al menos 10.000 daltons.

En ciertas formas de realización, la mica y la poliamida juntas constituyen del 10 por ciento en peso al 50 por ciento en peso del peso total de la composición preformada, con cantidades sustancialmente iguales de mica y poliamida. El término "sustancialmente igual" significa que la cantidad de mica y la cantidad de poliamida presentes difieren en menos del 5%. La cantidad de mica puede oscilar del 5 por ciento en peso al 25 por ciento en peso y la cantidad de poliamida del 5 por ciento en peso al 25 por ciento en peso. En una forma de realización, la cantidad de mica oscila del 10 por ciento en peso al 20 por ciento en peso y la cantidad de poliamida oscila del 10 por ciento en peso al 20 por ciento en peso del peso total de la composición preformada.

También se pueden usar uno o más promotores de la adhesión. Los promotores de la adhesión adecuados incluyen los compuestos fenólicos, tales como la resina fenólica METHYLON disponible en Occidental Chemicals, los organosilanos tales como los silanos epoxi, mercapto o amino funcionales, tales como A-187 y A-1100 disponibles en Osi Specialties. Un promotor de la adhesión se puede usar en una cantidad del 0,1 al 15 por ciento en peso en base al peso total de la formulación.

Se puede usar un plastificante en las presentes composiciones en una cantidad que oscila del 1 al 8 por ciento en peso en base al peso total de la formulación. Los plastificantes útiles incluyen ésteres de ftalato, parafinas cloradas, terpenilos hidrogenados, etc.

La formulación puede comprender, además, uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol isopropílico, en una cantidad que oscila del 0 al 15 por ciento en peso en base al peso total de la formulación, tal como menos del 15 por ciento en peso o menos del 10 por ciento en peso.

Las composiciones de la presente invención pueden incluir, opcionalmente, otros aditivos estándar en la técnica, tales como pigmentos, tixotropos, retardadores, catalizadores y agentes de enmascaramiento.

Los pigmentos útiles incluyen los convencionales en la técnica, tales como negro de carbón y óxidos metálicos. Los pigmentos pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 por ciento en peso en base al peso total de la formulación.

Los tixotropos, por ejemplo, sílice ahumado o negro de carbón, se pueden usar en una cantidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5 por ciento en peso en base al peso total de la formulación.

El agente de curado comprenderá, generalmente, del 2 al 30 por ciento en peso de la composición total, tal como del 5 al 20 por ciento en peso, con porcentajes en peso basado en el peso total de la composición. En general, la relación equivalente de agente de curado respecto de la mezcla polimérica podría oscilar de 0,5:1 a 2,0:1. Un acelerador del curado, si se usa, puede estar presente en una cantidad que oscila del 1 al 7 por ciento en peso, un retardador del curado, si se usa, en una cantidad que oscila del 0,1 al 1 por ciento en peso y un eliminador de la humedad, si se usa, en una cantidad que oscila del 0,1 al 1,5 por ciento en peso, con porcentajes en peso basados en el peso total de la composición de agente de curado.

Cuando se usan, los aditivos pueden comprender hasta el 50 por ciento en peso del peso total de la composición preformada.

En ciertas formas de realización, las composiciones preformadas de la presente invención se preparan como dos partes o sistemas "2K", en los que la mezcla polimérica está en un componente, referido en este documento como la composición base, y el agente de curado está en el otro componente, referido en este documento como composición de agente de curado. La composición base y la composición del agente de curado se mezclan justo antes de su uso.

ES 2 300 064 T3

La presente invención se refiere, también, a una composición preformada perfilada que comprende una mezcla polimérica que comprende, al menos un componente poliepóxido, al menos un componente politioéter, y al menos un agente de carga conductivo eléctricamente. Un “agente de carga conductivo eléctricamente” es un agente de carga que, cuando se añade a la formulación, la dota de conductividad eléctrica y/o apantallamiento EMI y/o RFI. Los ejemplos de tales agentes de carga incluyen a los agentes de carga basados en metales nobles conductivos eléctricamente tales como la plata pura; en metales nobles metalizados con metales nobles, tales como el oro metalizado con plata; en metales no nobles metalizados con metales nobles, tales como cobre, níquel o aluminio metalizados con plata, por ejemplo, partículas con un núcleo de aluminio metalizado con plata o partículas de cobre metalizadas con platino; en vidrio, plástico o cerámicas metalizados con un metal noble, tales como microesferas de vidrio metalizadas con plata, microesferas de plástico o de aluminio metalizadas con un metal noble; mica metalizada con un metal noble; y otros de estos agentes de carga conductivos de metales nobles. También pueden ser adecuados los materiales basados en metales no nobles que incluyen metales no nobles metalizados con metales no nobles tales como partículas de hierro recubiertas con cobre o de cobre metalizadas con níquel; metales no nobles, por ejemplo, cobre, aluminio, níquel, cobalto; y no metales metalizados con metales no nobles, por ejemplo, grafito y materiales no metálicos, tales como negro de carbón y grafito, metalizados con níquel. Las combinaciones de agentes de carga conductores se pueden usar también para obtener la conductividad, la eficiencia de apantallamiento EMI/RFI y la dureza, deseadas, así como otras propiedades adecuadas para una aplicación particular.

La forma y el tamaño de los agentes de carga conductivos eléctricamente no son críticos para las composiciones preformadas de la invención. Los agentes de carga podrían ser de cualquiera de las formas usadas generalmente en la fabricación de materiales conductores, que incluyen esférica, en escamas, en plaquetas, irregulares o fibrosas, tal como fibras cortadas o molidas. En las composiciones preformadas perfiladas, según determinadas formas de realización de la invención, la composición podría comprender agentes de carga conductores y materiales que absorben radiaciones que tienen diversas formas. Por ejemplo, la forma de los agentes de carga conductores podría ser esférica, sustancialmente esférica o irregular.

Las fibras de carbono, particularmente las fibras de carbono grafitizado, se pueden usar para dotar de conductividad eléctrica a composiciones preformadas de la invención. Las fibras de carbono formadas mediante procedimientos de pirólisis en fase de vapor y grafitizadas mediante tratamiento por calor y que son huecas o sólidas, con un diámetro de fibra de 0,1 micrómetros a varios micrómetros, tienen alta conductividad eléctrica. Como se revela en la Patente de EE.UU No. 6.184.280, las microfibras de carbono, los nanotubos o las fibrillas de carbono, que tienen un diámetro externo desde inferior a 0,1 micrómetros hasta decenas de nanómetros, se pueden usar como agentes de carga conductivos eléctricamente. Un ejemplo de una fibra de carbono grafitizada adecuada para las composiciones preformadas conductoras de la invención es la fibra PANEX 30MF, una fibra redonda de 0,921 micrómetros de diámetro que tiene una resistividad eléctrica de 0,00055 Ω -centímetro (cm).

El tamaño de partícula medio de los agentes de carga conductivos eléctricamente puede estar en el intervalo normalmente usado para los agentes de carga en los materiales conductores. En ciertas formas de realización, el tamaño de partícula de uno o más agentes de carga es de aproximadamente 0,25 micrómetros a aproximadamente 250 micrómetros, y en otras formas de realización de aproximadamente 0,25 micrómetros a aproximadamente 75 micrómetros, y todavía en otras formas de realización de aproximadamente 0,25 micrómetros a aproximadamente 60 micrómetros. En ciertas formas de realización, la composición preformada de la invención comprende Ketjen Black EC-600 JD (Akzo Nobel), un negro de carbón conductor caracterizado por una absorción saturada en el yodo de 1000-11500 mg/g (procedimiento de análisis J0/84-5), y un volumen de poro de 480-510 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ (absorción DBP, KTM 81-3504). En otras formas de realización, el agente de carga negro de carbón es Black Pearls 2000 (Cabot Corporation).

En ciertas formas de realización, se pueden usar polímeros conductivos eléctricamente para modificar o dotar de conductividad eléctrica a las composiciones preformadas de la invención. Se sabe que los polímeros que tienen átomos de azufre incorporados en grupos aromáticos o adyacentes a enlaces dobles, tal como en sulfuro de polifenileno y politiofeno, son conductivos eléctricamente. Otros polímeros conductivos eléctricamente incluyen polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno), vinileno y poliacetileno. Todos ellos se pueden usar según la presente invención.

En ciertas formas de realización, las composiciones preformadas conductoras eléctricamente de la invención comprenden materiales conductivos eléctricamente que oscilan del 2 por ciento al 50 por ciento en peso del peso total de la composición preformada s.

La corrosión galvánica de las superficies de metales diferentes y de las composiciones conductoras eléctricamente de la invención, se puede minimizar o evitar mediante la adición de inhibidores de la corrosión a la composición, y/o mediante la selección de los agentes de carga conductores apropiados. Los inhibidores de la composición incluyen, por ejemplo, cromato de estroncio, cromato cálcico, cromato de magnesio y combinaciones de los mismos, triazoles aromáticos y secuestradores de oxígeno, de protección, tales como Zn; se conocen en la técnica otros inhibidores de la corrosión adecuados. En ciertas formas de realización, el inhibidor de la corrosión comprende menos del 10 por ciento en peso del peso total de la composición preformada, conductiva eléctricamente. En otras formas de realización, el inhibidor de la corrosión comprende una cantidad en el intervalo del 2 por ciento al 15 por ciento en peso del peso total de la composición preformada, conductiva eléctricamente. La corrosión entre superficies de metal diferentes se puede, también, minimizar o evitar por la selección del tipo, cantidad y propiedades de los agentes de carga conductores que comprende la composición preformada.

ES 2 300 064 T3

En ciertas formas de realización, se puede preparar una composición base mezclando en lote, al menos un polisulfuro, al menos un politioéter, aditivos, y/o agentes de carga en un mezclador planetario doble bajo vacío. Otros equipos mezcladores adecuados incluyen un extrusor amasador, un mezclador sigma o un mezclador de brazo "A" doble. Por ejemplo, se puede preparar una composición base mezclando, al menos un polisulfuro, al menos un polímero de politioéter, un plastificante y un promotor fenólico de la adhesión. Después de mezclar exhaustivamente la mezcla, se pueden añadir los constituyentes adicionales, de forma separada, y mezclarlos usando una hoja de triturado de alto cizallamiento, tal como una hoja Cowls, hasta fragmentarlos. Los ejemplos de constituyentes adicionales que se pueden añadir a una composición base incluyen inhibidores de la corrosión, agentes de carga no conductores, fibras conductivas eléctricamente, escamas conductivas eléctricamente y promotores silano de la adhesión. Posteriormente, la mezcla se puede mezclar durante 15 o 20 minutos adicionales bajo un vacío de 91,21 kPa (27 pulgadas de mercurio) o mayor para reducir o eliminar el aire y/o gases atrapados. Posteriormente, la composición base se puede extruir del mezclador usando un pistón de recorrido de alta presión.

La composición de agente de curado se puede preparar en lote mezclando el agente de curado y otros aditivos. En ciertas formas de realización, el 75 por ciento del plastificante total, tal como un terfenil parcialmente hidrogenado, y un acelerador, tal como una mezcla dipentametileno/tiuramo/polisulfuro se mezclan en un mezclador con soporte de eje único. El tamiz molecular en polvo se añade posteriormente y se mezcla durante un tiempo de 2 a 3 minutos. Posteriormente, el cincuenta por ciento del dióxido de manganeso total se mezcla hasta que se fragmenta. Posteriormente, se mezcla el ácido esteárico, el estearato sódico y el resto de los plastificantes hasta fragmentarlos, seguido por el 50 por ciento del dióxido de manganeso restante, que se mezcla hasta su fragmentación. Posteriormente, se mezcla sílice ahumado hasta que se fragmenta. Si la mezcla es muy espesa, se podría añadir un tensioactivo para aumentar el humedecimiento. Posteriormente, se mezcla la composición del agente de curado durante un tiempo de 2 a 3 minutos, se pasa por un molino para pintura de tres rodillos para alcanzar un material triturado, y se lleva de nuevo al mezclador con soporte de eje único y se mezcla durante 5 a 10 minutos adicionales. La composición del agente de curado se puede eliminar posteriormente del mezclador con un pistón de recorrido, se coloca en recipientes de almacenamiento y se deja envejecer durante, al menos, cinco días antes de combinarla con la composición base.

La composición base y la composición del agente de curado se mezclan para formar una composición preformada, justo antes de su uso. Se puede utilizar cualquier medio de mezclado adecuado. Por ejemplo, la composición base y la composición de agente de curado se pueden combinar a la relación deseada usando un equipo de mezcla medidor dotado de una cabeza mezcladora dinámica. La presión del equipo mezclador medidor impulsa a las composiciones base y de agente de curado a través de la cabeza mezcladora dinámica y de una boquilla de extrusión. En ciertas formas de realización la composición preformada se extruye en una forma laminar, que incluye una cinta u hoja. La composición preformada en forma de hoja se puede cortar en cualquier forma deseada tal como la forma definida por las dimensiones de una apertura que se va a sellar. En ciertas formas de realización, el material perfilado puede estar enrollado, con papel antiadhesivo separando cada anillo, para los propósitos de empaquetamiento. El material perfilado se refrigera, posteriormente, colocándolo sobre un lecho de hielo seco y colocando otra capa de hielo seco sobre su superficie. El material perfilado se refrigera inmediatamente después de mezclar la composición base y la composición del agente de curado. El material perfilado permanece expuesto a hielo seco durante un tiempo de 5 a 15 minutos y posteriormente se almacena a una temperatura de -40°C o inferior. El término "refrigerada" se refiere a una reducción de la temperatura de la composición preformada de manera que retarde y/o pare el curado de la composición preformada. Normalmente, la composición preformada perfilada se refrigera por debajo de -40°C.

En ciertas formas de realización, la temperatura de la composición preformada se eleva hasta una temperatura de uso que oscila entre 4°C y 32°C (40°F a 90°F) antes de su aplicación. Esto se realiza de forma que la composición preformada alcance la temperatura de uso durante un tiempo no superior a 10 minutos antes de la aplicación.

En ciertas formas de realización, la composición preformada perfilada se puede usar para sellar una apertura entre un panel de acceso desmontable y la superficie adyacente al perímetro de una abertura en un fuselaje de una aeronave. En primer lugar, se aplica con brocha el promotor de la adhesión sobre el perímetro de la abertura del panel de acceso, después de que la superficie se haya limpiado con un disolvente de limpieza tal como DESOCLEAN. Posteriormente, la superficie de acceso se limpia y se recubre con un agente antiadherente antes de la aplicación de la composición preformada. La composición preformada perfilada se aplica manualmente sobre la superficie adyacente al perímetro de la abertura del panel de acceso, a la superficie adyacente al perímetro del panel de acceso o a ambas. Posteriormente, el panel de acceso se coloca en su lugar y se sujeta con agarraderas, impulsando el exceso de composición preformada alrededor de los extremos del panel de acceso. El exceso de composición preformada se elimina fácilmente utilizando, por ejemplo, una superficie plana. El exceso de composición preformada se puede eliminar bien antes del curado, o bien después de que la composición preformada se haya curado, y preferentemente después del curado de la composición preformada.

La integridad, resistencia a la humedad y resistencia al fuel del sellado resultante de la aplicación de composiciones preformadas de la presente invención, se pueden evaluar realizando los análisis identificados en las especificaciones MMS 332. Un sellado aceptable será ajustado y resistente a la humedad y al fuel de una aeronave.

ES 2 300 064 T3

Además de la facilidad de manejo y de uso, las presentes composiciones podrían provocar una corrosión mínima de las superficies conductoras en los ambientes encontrados en las aplicaciones de aviación y aeroespaciales. Debido a que las presentes mezclas de polímeros tienen un componente polisulfuro y uno poliéter, ellas son compatibles con otros materiales de sellado u otras capas de recubrimiento que tengan una u otra de esas tecnologías. Ellos presentan también una buena resistencia a disolventes.

Debe apreciarse que, como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, las formas en singular “un”, “uno/a” y “el/la” incluyen a los referentes en plural a menos que se limite expresa e inequívocamente a un referente. Así, por ejemplo, la referencia a “un agente de carga” incluye uno o más agentes de carga. También se debe apreciar que, como se usa en este documento, el término “polímero” se refiere a prepolímeros, polímeros, oligómeros, homopolímeros y copolímeros.

Para los propósitos de esta memoria descriptiva y de las reivindicaciones anexas, se debe entender que a menos que se indique de otra forma, todos los números que expresan cantidades de ingredientes o porcentajes o proporciones de otros materiales, condiciones de reacción, etc., utilizados en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, serían modificables en todos los casos por el término “aproximadamente”. De acuerdo con esto, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas son aproximaciones que se podrían variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretendan obtener por la presente invención. Por último, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes con el alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debería, al menos, interpretarse a la vista del número de dígitos significativos descritos y por la aplicación de las técnicas normales de redondeo.

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen la amplitud del alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se describen lo más precisamente que es posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas medidas de análisis. Además, se debe entender que todos los intervalos revelados en este documento abarcan cualquiera y todos los sub-intervalos asociados al mismo. Por ejemplo, un intervalo de “10 a 50” incluye cualquiera y todos los sub-intervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo de 10 y el valor máximo de 50, esto es, cualquiera y todos los sub-intervalos que tienen un valor mínimo igual o mayor de 10 y un valor máximo igual o menor de 50, por ejemplo, de 25 a 50.

Ejemplo

Con el siguiente ejemplo se pretende ilustrar la invención, y no se debería interpretar como limitante de la invención en ningún sentido.

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 proporciona una composición preformada perfilada conductiva eléctricamente que presenta efectividad de apantallamiento EMI/RFI. Los siguientes materiales se mezclaron en las proporciones según la Tabla I para proporcionar una composición base conductiva eléctricamente: polímero de politioéter PERMAPOL P 3.1 de PRC-DeSoto International, Inc., polímero polisulfuro THIOPLAST G4 de Akcros Chemicals (New Brunswick, New Jersey), resina fenólica como promotor de la adhesión de PRC-DeSoto International, Inc., y plastificante polifenilo modificado HB-40 de Solutia, Inc (St. Louis, Missouri). Utilizando una hoja de triturado de alto cizallamiento (hoja Cows), los siguientes materiales se añadieron individualmente y se mezclaron hasta su fragmentación: inhibidor de la corrosión cromato cálcico (Wayne Pigment Corp., Milwaukee, Wisconsin), sílice ahumado hidrofóbico (R202, de Aerosil/Degussa, Diamond Bar, California), fibra de níquel (30 μm de diámetro, 500 μm de longitud; de Intramicron, Birmingham, Alabama), grafito recubierto de níquel (II) (60% de grafito recubierto de níquel; de Sulzer Metco/Ambeon, Switzerland), promotor de la adhesión mercapto silano (Silane A189; GE Specialty Materials, Wilton, CN) y promotor de la adhesión epoxi silano (Silane A187; GE Specialty Materials, Wilton, CN).

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 300 064 T3

TABLA I

	Material	Porcentaje en peso
5	Polímero de poliéter PERMAPOL P 3.1	11,92
	Polímero de polisulfuro THIOPLAST G4	12,04
10	Resina fenólica que contiene azufre	0,63
	Plastificante HB-40	1,14
	Cromato cálcico	3,69
15	Sílice	5,23
	Fibra de níquel	6,98
	Grafito recubierto de níquel (I)	29,08
20	Grafito recubierto de níquel (II)	29,08
	Promotor de adhesión silano (mercapto)	0,10
25	Promotor de adhesión silano (epoxi)	0,10

Separadamente, se mezclaron los materiales siguientes en las cantidades según la Tabla II para formar una composición de agente de curado: dióxido de manganeso de EaglePicher (Phoenix, Arizona), terfenil parcialmente hidrogenado, ácido esteárico, sílice ahumado, estearato sódico de Witco Chemicals, tamiz molecular en polvo para eliminar el exceso de humedad del agente de curado y mezcla dipentametileno/tiuramo/polisulfuro de Akrochem Corporation (Akron, Ohio) para acelerar el curado. La composición del agente de curado se dejó reposar o envejecer durante al menos cinco días antes de combinarla con la composición base.

TABLA II

	Material	Porcentaje en peso
40	Dióxido de manganeso	54,59
	Terfenil parcialmente hidrogenado	35,92
	Ácido esteárico	0,60
45	Sílice ahumado	2,00
	Estearato de sodio	0,73
	Tamiz molecular en polvo	0,70
50	Mezcla dipentametileno/tiurano/polisulfuro	5,46

Cien partes en peso de la composición base, conductiva eléctricamente, según la Tabla I, y 10 partes en peso de la composición de agente del curado de la Tabla II, se combinaron para preparar la composición preformada, conductiva eléctricamente. Después de mezclar exhaustivamente y desgasear la composición preformada, conductiva eléctricamente, formada de esta forma se extruyó en forma de cinta y se refrigeró a -40°C.

La superficie adyacente al perímetro de un panel de acceso a una aeronave se recubrió, en primer lugar, con una imprimación epoxi con bajo nivel de VOC, según las especificaciones MMS-423, y se curó. La superficie se limpió y posteriormente se recubrió con los promotores de la adhesión PR-148 o PR-184 de PRC-DeSoto International, Inc. El panel de acceso se fabricó de una aleación de titanio conforme a las especificaciones AMS-T-9046. Después de que la composición preformada, conductiva eléctricamente, se equilibrara a la temperatura de uso, de 4°C a 32°C (de 40°F a 90°F), la composición preformada, conductiva eléctricamente, en forma de cinta se aplicó manualmente a la superficie adyacente al perímetro del panel de acceso. El panel de acceso se colocó en su lugar para cubrir la abertura de acceso y se sujetó con abrazaderas, impulsando el exceso de composición preformada, conductiva eléctricamente, alrededor de los extremos de acceso para rellenar la abertura. El exceso de composición preformada, conductiva eléctricamente,

ES 2 300 064 T3

se eliminó fácilmente. Después de 3 a 4 horas a una temperatura de 4°C a 32°C (de 40°F a 90°F) se obtuvo como resultado un sellado ajustado, resistente a la humedad y al fuel de la aeronave.

El material de sellado curado presenta una resistencia laminar (prueba de cuatro puntos) menor de 0,50 Ω/cm^2 .
5 Los sellados de aberturas entre un mecanismo de aluminio y una tapa de carbono/epoxi presentaron una efectividad de apantallamiento de 1 MHz a 200 MHz cuando se analizaron en una cámara anecoica. De forma similar, las aberturas selladas presentaron, también, una efectividad de 0,1 GHz a 18 GHz cuando se analizaron en una cámara de modo agitado.

10 Aunque se han descrito formas de realización particulares de esta invención con propósitos ilustrativos, será evidente para los expertos en la técnica que se podrían realizar distintas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención según se define en las reivindicaciones anexas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 300 064 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición preformada perfilada que comprende una mezcla polimérica, que comprende:

- 5 (1) (a) al menos un componente polisulfuro, y
(b) al menos un componente politioéter.
- 10 (2) una mezcla de aditivos que comprenden una cantidad sustancialmente igual de mica y poliamida.

2. La composición preformada de la Reivindicación 1 conductiva eléctricamente en la que la relación a:b en la mezcla polimérica es de 10:90 a 90:10, preferentemente 50:50.

15 3. Una composición preformada perfilada, que comprende:

- a) una mezcla polimérica que comprende:
i) al menos un componente polisulfuro,
20 ii) al menos un componente politioéter; y
b) al menos un agente de carga, conductivo eléctricamente; y
25 c) una mezcla de aditivos que comprenden una cantidad sustancialmente igual de mica y poliamida.

4. La composición preformada de la Reivindicación 3, en la que el agente de carga conductivo eléctricamente está presente en una cantidad en el intervalo del 2 por ciento al 50 por ciento en peso del peso total de la composición preformada, conductiva eléctricamente.

30 5. La composición preformada de la Reivindicación 3, en la que el agente de carga se selecciona entre carbón, grafito, metal y un polímero conductor.

35 6. La composición preformada de la Reivindicación 3, en la que el agente de carga conductivo eléctricamente comprende, al menos, fibra de carbono y/o negro de carbón.

7. La composición preformada de la Reivindicación 3, que comprende adicionalmente, al menos, un inhibidor de la corrosión.

40 8. La composición preformada de cualquiera de las Reivindicaciones 1 ó 3, que comprende adicionalmente un agente de curado para la mezcla polimérica.

9. La composición preformada de la Reivindicación 8, en la que el agente de curado comprende un agente oxidante.

45 10. La composición preformada de la Reivindicación 9, en la que el agente de curado comprende dióxido de manganeso.

11. La composición preformada de la Reivindicación 8, en la que el agente de curado es reactivo a una temperatura en el intervalo de 10°C a 80°C.

50 12. La composición preformada de la Reivindicación 8, en la que la mezcla polimérica está presente en una cantidad en el intervalo del 20 por ciento al 30 por ciento en peso del peso total de la composición preformada, en tanto en cuanto la Reivindicación 8 dependa de la Reivindicación 1, o en una cantidad en el intervalo del 20 por ciento en peso al 50 por ciento en peso del peso total de la composición preformada, en tanto en cuanto la Reivindicación 8 dependa de la Reivindicación 3.
55

13. La composición preformada de la Reivindicación 8, en la que el agente de curado está presente en una cantidad en el intervalo del 5 por ciento en peso al 20 por ciento en peso del peso total de la composición preformada.

60 14. La composición preformada de cualquiera de las Reivindicaciones 1 ó 3, en las que la composición preformada se puede curar a una temperatura en el intervalo de 10°C a 30°C.

65 15. La composición preformada de la Reivindicación 1, que comprende adicionalmente uno o más de aditivos seleccionados entre agentes de carga, promotores de la adhesión, disolventes, plastificantes, pigmentos, tixotropos, retardadores, catalizadores y agentes de enmascaramiento.

16. La composición preformada de cualquiera de las Reivindicaciones 1 ó 3, que comprenden adicionalmente un plastificante.

ES 2 300 064 T3

17. Un procedimiento para sellar y/o apantallar una abertura que comprende:

- a) cubrir la abertura con la composición preformada de cualquiera de las Reivindicaciones 1 ó 3; y
- b) curar la composición de forma que se selle la abertura y/o se proporcione apantallamiento.

18. El procedimiento de la Reivindicación 17, en el que la superficie es una superficie de un panel desmontable.

19. El procedimiento de la Reivindicación 17, en tanto en cuanto se aplique la composición de la Reivindicación 3, en la que la superficie es una superficie adyacente a una abertura.

20. El procedimiento de la Reivindicación 17, en el que la abertura es un espacio entre la superficie adyacente a una abertura y una superficie de un panel desmontable.

21. El procedimiento de la Reivindicación 17, en el que la abertura está en un vehículo de aviación o aeroespacial.

22. El procedimiento de la Reivindicación 17, en el que se aplica un promotor de la adhesión a, al menos, una superficie que define la abertura, antes de la aplicación de la composición preformada.

23. El procedimiento de la Reivindicación 17, en el que se aplica un agente de antiadherente a, al menos, una superficie que define la abertura, antes de la aplicación de la composición preformada.

25

30

35

40

45

50

55

60

65