



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0810331-3 B1**

**(22) Data do Depósito:** 28/02/2008

**(45) Data de Concessão:** 26/06/2018



---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO SELANTE, COMPOSIÇÃO MULTI-COMPONENTE E VEÍCULO AEROSPACIAL

**(51) Int.Cl.:** C08G 75/02; C08L 71/02

**(30) Prioridade Unionista:** 01/05/2007 US 60/915,166, 03/07/2007 US 11/772,840

**(73) Titular(es):** PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC.

**(72) Inventor(es):** CHANDRA B. RAO; JOHN R. GILMORE

"COMPOSIÇÃO SELANTE, COMPOSIÇÃO MULTI-COMPONENTE E VEÍCULO AEROESPACIAL".

Campo da invenção

[001] A presente invenção é dirigida a composições, tais como composições selantes, que incluem um politioéter.

Histórico da invenção

[002] Compostos contendo enxofre terminado em tiol são conhecidos por serem bem apropriados para uso em várias aplicações, tais como composições selantes aeroespacial, devido, em grande parte, à sua natureza resistente aos combustíveis durante a reticulação. Outras propriedades desejáveis para as composições selantes aeroespacial incluem flexibilidade à baixa temperatura, tempo de cura curto (o tempo requerido para alcançar uma resistência predeterminada) e resistência à elevada temperatura, entre outras. As composições selantes apresentando pelo menos algumas destas características e contendo compostos contendo enxofre terminado em tiol são descritas em, por exemplo, nas patentes norte-americanas Nos.: 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 e 6,509,418.

[003] Tornou-se recentemente desejável prover composições selantes aeroespaciais tendo um ou mais das propriedades acima descritas, as quais são também pulverizáveis, ou seja, elas podem ser aplicadas em um filme relativamente denso, contínuo, que adere a um substrato em uma passagem única usando uma bomba de pulverização, enquanto também é substancialmente livre de solventes.

[004] A presente invenção foi desenvolvida em função dos desejos acima mencionados.

### Sumário da invenção

[005] Em determinados aspectos, a presente invenção é dirigida a composições multicomponentes. Estas composições da presente invenção compreendem: (a) um primeiro componente compreendendo um politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano; e (b) um segundo componente compreendendo um politioéter amina/hidroxi funcional.

[006] Em outros aspectos, a presente invenção é dirigida a composições selantes que compreendem um politioéter. Estas composições selantes da presente invenção são: (a) substancialmente livre de compostos orgânicos voláteis; (b) pulverizáveis; e (c) resistentes a combustíveis.

[007] A presente invenção também é dirigida a, *inter alia*, métodos para selagem de uma abertura utilizando uma composição da presente invenção.

### Descrição detalhada das configurações da invenção

[008] Para os propósitos de descrição detalhada a seguir, deve ser entendido que a invenção pode assumir diversas variações, alternativas e sequências de etapas, exceto onde expressamente especificado ao contrário. Além disso, a não ser em qualquer exemplo de operação, ou onde de outro modo indicado, todos os números expressados, por exemplo, quantidades de ingredientes utilizados no relatório descritivo e reivindicações devem ser entendidas como sendo modificados em todos os exemplos pelo termo "cerca de". Consequentemente, a menos que indicado ao contrário, os parâmetros numéricos representados na descrição a seguir e ligadas às reivindicações são aproximações que podem variar dependendo das propriedades desejadas para ser obtidas através da presente invenção. Pelo menos, e não como uma

tentativa para limitar a aplicação da doutrina de equivalentes ao escopo das reivindicações, cada parâmetro numérico deve ser pelo menos construído em relação ao número de dígitos significantes relatados e por aplicação da técnica de arredondamento ordinária.

[009] Não obstante, os parâmetros e faixas numéricas representam a amplitude do escopo da invenção são aproximações, os valores numéricos representam exemplos específicos são relatados tão precisamente quanto possível. Qualquer valor numérico, entretanto, contém, inerentemente, determinado erros resultando, necessariamente em uma variação padrão encontrada em suas respectivas medidas de teste.

[010] Também, deve ser entendido que qualquer variação numérica citada aqui é pretendida como incluindo todas as subfaixas aqui incluídas. Por exemplo, uma faixa de "1 a 10" pretende-se incluir todas as sub-faixas entre (e incluindo) o valor mínimo citado de 1 e o valor máximo citado de 10, que é, tendo um valor mínimo igual a ou maior que 1 e um valor máximo igual a ou menor que 10.

[011] Como indicado, determinadas configurações da presente invenção são dirigidas às composições, tal como selante, revestimento, e/ou composições conservantes elétricas. Como utilizado aqui, o termo "composição selante" refere-se a uma composição que é capaz de produzir um filme que tem a capacidade de resistir às condições atmosféricas, tais como, umidade e temperatura e pelo menos bloquear parcialmente a transmissão de materiais, tais como, água, combustível, e outros líquidos e gases. Em determinadas configurações, as composições selantes da presente invenção são úteis, por exemplo, como selantes aeroespacial e

estofamentos para tanques de combustível.

[012] As composições da presente invenção compreendem um politioéter. Como utilizado aqui, o termo "politioéter" refere-se a um polímero compreendendo pelo menos uma ligação de tioéter; que é  $[-CH_2-S-CH_2-]-$ .

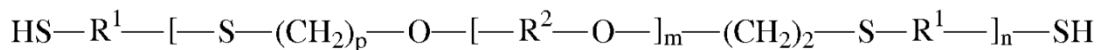
[013] Em determinadas configurações, as composições da presente invenção compreendem um politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano. Como usado aqui, o termo "politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano" refere-se a um composto compreendendo um politioéter, pelo menos um de uma ligação uretano ( $-NH-C(O)-O-$ ) e/ou uma ligação tiouretano ( $-NH-C(O)-S-$ ), e um ou mais grupos isocianato funcional. Em determinadas configurações, o politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano utilizado na presente invenção compreende uma pluralidade de grupos isocianatos, em alguns casos dois grupos isocianato, por molécula.

[014] O politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretanos incluídos em determinadas configurações das composições da presente invenção podem ser preparadas, por exemplo, por reação de um ou mais politioéteres isocianato reativos, tais como politioéteres hidroxil funcional ou tiol funcional, com um excesso de um ou mais compostos isocianato funcional, como discutido em detalhes abaixo.

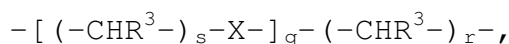
[015] Em determinadas configurações, o politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretanos incluídos nas composições da presente invenção é derivado de um politioéter compreende pelo menos dois grupos tióis reativos, em alguns casos, tais como um politioéter tendo

dois grupos tióis reativos. Como utilizado aqui, os termos "tióis", "grupo tiol", "mercapto", e "grupo mercapto" refere-se a um grupo -SH- que é capaz de formar uma ligação tiouretano, ou seja, uma ligação -NH-C(O)-S-, com um grupo isocianato.

[016] Em determinadas configurações, o politioéter compreendendo pelo menos dois grupos tiol reativos compreendendo um politioéter terminado em tiol difuncional, tal como, por exemplo, àqueles tendo a estrutura a seguir (I):



[017] Onde cada  $\text{R}^1$  denota independentemente um grupo n-alquileno  $\text{C}_{2-10}$ , tal como um grupo n-alquileno  $\text{C}_{2-6}$ ; um grupo alquileno ramificado  $\text{C}_{2-6}$ , tal como um grupo alquileno  $\text{C}_{3-6}$  ramificado tendo um ou mais grupos pendentes, nos quais podem ser, por exemplo, grupo alquila, tal como grupos metila ou etila; um grupo alquilenoxi; um grupo cicloalquileno  $\text{C}_{6-8}$ ; um grupo alquilcicloalquileno  $\text{C}_{6-10}$ ; um grupo heterocíclico; ou



[018] Onde s é um numero inteiro tendo um valor variando de 2 a 6, q é um número inteiro tendo um valor variando de 1 a 5, r é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 10,  $\text{R}^3$  é hidrogênio ou metila, e X denota O, S, ou  $\text{-NR}_2\text{-}$ , onde R denota um grupo alquila; cada  $\text{R}^2$  é denota independentemente metileno; um grupo n-alquileno  $\text{C}_{2-10}$ , tal como um grupo n-alquileno  $\text{C}_{2-6}$ ; um grupo alquileno  $\text{C}_{2-6}$  ramificado, tal como, um grupo alquileno  $\text{C}_{3-6}$  ramificado; um grupo cicloalquileno  $\text{C}_{6-8}$ ; um alquilcicloalquileno  $\text{C}_{6-14}$ , tal como um alquilcicloalquileno  $\text{C}_{6-10}$ ; um grupo heterocíclico, ou  $-(\text{-CHR}^3\text{-})_s\text{-X-}]_q\text{-}(\text{-CHR}^3\text{-})_r\text{-}$ ; onde s, q, r,  $\text{R}^3$  e X são como

definidos acima;  $m$  é um número racional tendo um valor variando de 0 a 50, tal como 0- a 10 ou 1 a 10;  $n$  é um número inteiro tendo um valor variando de 1 a 60; e  $p$  é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 6.

[019] Os referidos politioéteres terminados em tiol apropriados para uso na presente invenção podem ser preparados por um grande número de métodos. Em determinadas configurações,  $(n+1)$  moles de um composto tendo a estrutura (II):



ou uma mistura de pelo menos dois compostos diferentes tendo a estrutura (II), são reagidos com  $(n)$  moles de um composto tendo a estrutura (III):



ou uma mistura de pelo menos dois compostos diferentes tendo a estrutura (III), na presença de um catalisador. Na estrutura (II) e (III) acima,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  e todos os índices são definidos como na estrutura (I). Neste método é provido um politioéter difuncional terminado em tiol.

[020] Os compostos da estrutura (II) são compostos ditiol. Em determinadas configurações, os referidos ditióis incluem aqueles compostos nos quais  $\text{R1}$  é um grupo  $n$ -alquilenos  $\text{C}_{2-6}$ , ou seja, 1,2-etanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 1,5-pentanoditiol ou 1,6-hexanoditiol.

[021] Outros ditióis apropriados incluem àqueles compostos nos quais  $\text{R1}$  é um grupo alquilenos  $\text{C}_{3-6}$  ramificado, tendo um ou mais grupos pendentes que podem ser, por exemplo, grupos metila ou etila. Os compostos apropriados tendo  $\text{R}^1$  alquilenos ramificados incluem 1,2-propanoditiol, 1,3-butanoditiol; 2,3-butanoditiol; 1,3-pentanoditiol e 1,3-

ditio-3-metilbutano. Outros ditióis úteis incluem àqueles nos quais  $R^1$  é um grupo cicloalquileno  $C_{6-8}$  ou alquilcicloalquileno  $C_{6-10}$ , por exemplo, dipentano-dimercaptano e etilciclohexilditiol (ECHDT).

[022] Ditióis apropriados adicionais incluem um ou mais heteroátomos substituintes na estrutura principal de carbono, que é, ditiol na qual X é um heteroátomo tal como, O, S ou um outro radical heteroátomo bivalente; um grupo amina secundário ou terciário, ou seja,  $-NR^6-$ , onde  $R^6$  é hidrogênio ou metila; ou um outro substituinte heteroátomo trivalente. Em determinadas configurações, X, é O ou S e, assim,  $R^1$  é  $-[(-CHR^3-)_s-O-]_q-(-CHR^3-)_r-$ , ou  $-[(-CHR^3-)_s-S-]_q-(-CHR^3-)_r-$ . Em determinadas configurações, os índices s e r são iguais e, em alguns casos, ambos tem o valor 2. Exemplos de ditióis deste tipo incluem dimercaptodietilsulfeto (DMDS) (s, r=2, q=1, X=S); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (s, q, r=2; X=O); e 1,5-dimercapto-3-oxapentano (s, r=2, q=1, X=O). Também é possível empregar ditióis que incluem ambos os substituintes heteroátomos na estrutura principal de carbono e alquila pendente, tal como grupos metila. Os referidos compostos incluem DMDS substituído por metila, tal como  $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$ ,  $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$  e DMDS substituído por dimetil, tal como,  $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH(CH_3)CH_2-SH$ , e  $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$ . Dois ou mais diferentes ditióis de estrutura (II) podem ser também empregados se desejado.

[023] Os compostos da estrutura (III) são divinil éteres. O divinil éter por si só (m=0) pode ser utilizado. Outros divinil éteres apropriados incluem àqueles compostos tendo pelo menos um grupo oxialquileno, tal como de 1 a 4 grupos oxialquileno (ou seja, àqueles compostos nos quais m é um

número inteiro de 1 a 4). Em determinadas configurações,  $m$  é um número inteiro de 2 a 4. Também é possível empregar misturas de divinil éter, comercialmente disponíveis, na produção de politioéteres apropriados. As referidas misturas são caracterizadas por um valor médio não-inteiro para o número de unidades alcoxi por molécula. Assim,  $m$  na estrutura (III) pode também ser um valor não-integral, racional, entre 0 e 10, tal como entre 1 e 10, ou, em alguns casos, entre 1 e 4, tal como entre 2 e 4.

[024] Exemplos de divinil éteres incluem àqueles compostos nos quais  $R^2$  é  $n$ -alquileno  $C_{2-6}$  ou alquileno  $C_{2-6}$  ramificado, tal como divinil éter de etileno glicol (EG-DVE) ( $R^2$  = etileno,  $m=1$ ); divinil éter de butanodiol (BD-DVE) ( $R^2$  = butileno,  $m=1$ ); divinil éter hexanodiol (HD-DVE) ( $R^2$  = hexileno,  $m=1$ ); divinil éter de dietileno glicol (DEG-DVE) ( $R^2$ =etileno,  $m=2$ ); divinil éter de trietileno glicol ( $R^2$  = etileno,  $m=3$ ); divinil éter de tetraetileno glicol ( $R^2$ =etileno,  $m=4$ ) e divinil éter de politetrahidrofurila. Em determinadas configurações, o monômero de polivinil éter pode compreender ainda um ou mais grupos pendentos selecionados de grupos de alquileno, grupos hidroxila, grupos alquenoxi, e grupos amina. As misturas de divinil éter úteis incluem misturas do tipo "PLURIOL®" tal como divinil éter PLURIOL® E-200 (Comercialmente disponível na BASF), para o qual  $R^2$ =etila e  $m=3,8$ , bem como misturas poliméricas "DPE" tal como DPE-2 e DPE-3 (Comercialmente disponível na International Specialty Products, Wayne, N.J.)).

[025] Divinil éteres úteis nos quais  $R^2$  é alquileno  $C_{2-6}$  ramificado pode ser preparado por reação de um composto polihidroxil com acetileno. Compostos exemplificativos deste

tipo incluem compostos nos quais  $R^2$  é um grupo metileno substituído com alquila tal como  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  ou um etileno substituído com alquil tal como  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ .

[026] Outros divinil éteres apropriados incluem os compostos nos quais  $R^2$  é politetrahidrofurila (poli-THF) ou polioxialquileno, em alguns casos, tendo uma média de cerca de 3 unidades de monômeros.

[027] Em alguns casos, os monômeros trivinil éter tais como trivinil éter de trimetilolpropano/monômeros de vinil éter tetrafuncional tal como tetravinil éter de pentaeritritol; e misturas dos mesmos, podem ser utilizadas.

[028] Dois ou mais compostos da estrutura (III) podem ser utilizados. Assim, em determinadas configurações, dois compostos da estrutura (II) e um composto da estrutura (III), um composto da fórmula estrutural (II) e dois compostos da estrutura (III), dois compostos da estrutura (II) e da estrutura (III), e mais que dois compostos de um ou ambas as estruturas, podem ser utilizados para produzir uma variedade de politioéteres, e todas as referidas combinações dos compostos são contempladas como sendo adequadas para uso na presente invenção.

[029] Apesar, do indicado acima, os compostos das estruturas (II) e (III) que tem grupos alquila pendentes, por exemplo, grupos metila pendentes, são úteis na invenção, compostos das estruturas (II) e (III), que são livres dos grupos metila pendentes ou outros grupos alquila, também provendo politioéteres que são apropriados para o uso na presente invenção.

[030] A reação entre os compostos das estruturas (II) e (III) é algumas vezes catalisada por um catalisador livre de

radicais. Os catalisadores livres de radicais apropriados incluem compostos azo, por exemplo, compostos azobisnitrila tal como os azo(bis)isobutironitrila (AIBN); peróxidos orgânicos tais como peróxido de benzoila e peróxido de t-butila; e geradores livres de radicais similares. A reação pode também ser afetada por irradiação com luz ultravioleta tanto com ou sem o uso de um foto0sensibilizador, tal como benzofenona.

[031] Em determinadas configurações da presente invenção, o politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano incluído nas composições da presente invenção são derivados de um politioéter hidroxil funcional compreendendo pelo menos dois grupos hidroxil reativos, em alguns casos, tal como politioéter tem dois grupos hidroxil reativos. Como utilizado aqui, o termo "grupo hidroxil" refere-se a um grupo -OH que é capaz de formar uma ligação uretano, ou seja, uma ligação -NH-C(O)-O, com um grupo isocianato.

[032] Os politioéteres hidroxil funcional apropriados para uso na presente invenção podem ser preparados por qualquer técnica apropriada, o qual será entendido pelos técnicos no assunto. Em determinadas configurações da presente invenção, o politioéter hidroxil funcional que é utilizado é derivado de um politioéter tiol funcional do tipo previamente descrito aqui. Nestas configurações, o politioéter tiol funcional pode ser convertido em um politioéter hidroxil funcional através da reação do politioéter tiol funcional com, por exemplo, um epóxido substituído por alquil inferior. Por exemplo, no caso de um politioéter terminado em tiol difuncional, um mole do politioéter pode ser reagido com dois moles do epóxido

substituído por alquila inferior, tal como um óxido de propileno e/ou um óxido de etileno.

[033] Como previamente indicado, o politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretanos incluídos em determinadas configurações das composições da presente invenção podem ser preparados, por exemplo, por reação de um ou mais politioéteres tiol funcionais e/ou um ou mais politioéteres hidroxil funcionais, tal como qualquer um daqueles descritos acima, com um excesso de um ou mais compostos isocianatos funcionais. Assim, em determinadas configurações, por exemplo, (n) moles de um ou mais politioéteres tiol funcionais e/ou politioéteres hidroxil funcionais são reagidos com (>n) moles de um ou mais compostos isocianato funcionais.

[034] Os compostos isocianato funcionais apropriados úteis na preparação dos poliuretanos-politioéteres isocianatos funcionais e/ou poliuretanos utilizados em determinadas configurações da presente invenção incluem, mas não estão limitados a, poliisocianatos poliméricos e C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineares, ramificados, cicloalifáticos e aromáticos. Exemplos não limitativos podem incluir poliisocianatos tendo ligações na estrutura principal escolhidas entre ligações de uretano (-NH-C(O)-O-), ligações tiouretano (-NH-C(O)-S-), ligações tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), ligações ditiouretano (-NH-C(S)-S-) e combinações dos mesmos.

[035] O peso molecular do poliisocianato pode variar. Em determinadas configurações, o número do peso molecular médio (Mn) de cada um pode ser pelo menos 100 gramas/mole, ou pelo menos 150 gramas/mole, ou menos que 15.000 gramas/mole, ou menos que 5000 gramas/mole. O número médio do peso molecular

pode ser determinado usando métodos conhecidos. O valor médio do peso molecular citado aqui pode ser determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC) usando poliestireno padrão.

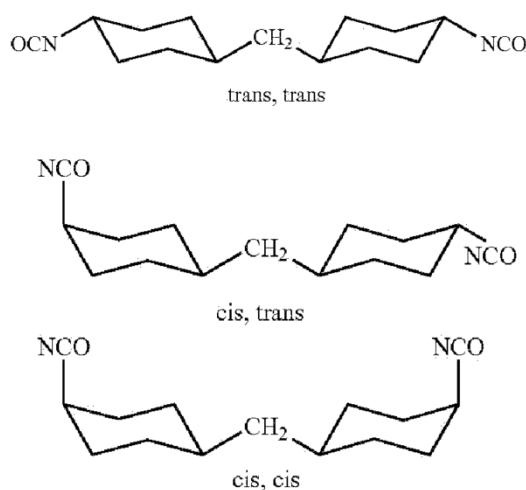
[036] Exemplos não limitativos de poliisocianatos apropriados incluem, mas não estão limitados a, poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos onde um ou mais dos grupos isocianatos estão ligados diretamente aos anéis cicloalifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos onde um ou mais dos grupos isocianato não estão ligados diretamente aos anéis cicloalifáticos, poliisocianatos aromáticos onde um ou mais dos grupos isocianato estão ligados diretamente ao anel aromático, e poliisocianatos aromáticos onde um ou mais dos grupos isocianatos não estão diretamente ligados aos anéis aromáticos. Em determinadas configurações, o poliisocianato não compreende um poliisocianato alifático.

[037] Em determinadas configurações, o poliisocianato inclui, mas não estão limitados a, diisocianatos alifáticos ou cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos, dímeros cíclicos e trímeros cíclicos dos mesmos, e misturas dos mesmos. Exemplos não limitativos dos poliisocianatos apropriados incluem, mas não estão limitados a, Desmodur N 3300 (trímero de diisocianato de hexametileno) e Desmodur N 3400 (60% de dímero diisocianato hexametileno e 40% de trímero de diisocianato de hexametileno), os quais estão comercialmente disponíveis na Bayer.

[038] Em determinadas configurações, o poliisocianato inclui diisocianato de diciclohexilmetano e/ou misturas isoméricas dos mesmos. Como utilizado aqui, o termo "misturas

isoméricas' refere-se a uma mistura dos isômeros cis-cis, trans-trans, e cis-trans do poliisocianato. Exemplos não limitativos de misturas isoméricas para uso na presente invenção inclui o isômero trans-trans de 4,4'-metileno-bis(isocianato de ciclohexila), doravante denominado como "PICM" (ciclohexilmetano de para-isocianato), o isômero cis-trans de PICM, o isômero cis-cis de PICM, e misturas dos mesmos.

[039] Três isômeros apropriados de 4,4'-metileno-bis(isocianato de ciclohexila) para uso na presente invenção são mostrados abaixo.

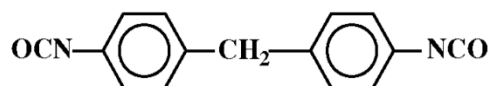


[040] Em determinadas configurações, a mistura isomérica pode conter de 10-100 por cento do isômero trans, trans de 4,4'-metilenobis (isocianato de ciclohexila) (PICM).

[041] Diisocianatos adicionais que podem ser utilizados em determinadas configurações da presente invenção inclui 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexil-isocianato ("IPDI") e diisocianato de meta-tetrametilexileno (1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil-benzeno) que está comercialmente disponível na Cytec Industries Inc., sob o nome comercial de Isocianato alifático TMXDI® (Meta).

[042] Como utilizado aqui, os termos diisocianatos alifático e cicloalifático referem-se de 6 a 100 átomos de carbono ligado em uma cadeia linear ou ciclizada tendo dois grupos finalizadores reativos de diisocianato. Em determinadas configurações, os diisocianatos alifáticos e cicloalifático utilizados na presente invenção podem incluir TMXDI e compostos da fórmula  $R-(NCO)_2$  onde R representa um grupo alifático ou um grupo cicloalifático.

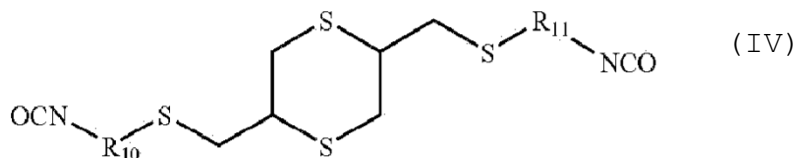
[043] Exemplos não limitativos adicionais de poliisocianatos apropriados incluem, mas não estão limitados a, poliisocianatos etilenicamente insaturados; poliisocianatos alicíclicos; poliisocianatos aromáticos onde os grupos isocianatos não estão ligados diretamente aos anéis aromáticos, por exemplo, diisocianato de  $\alpha,\alpha'$ -xilileno; poliisocianatos aromáticos onde os grupos isocianato são ligados diretamente ao anel aromático, por exemplo, diisocianato de benzeno ou diisocianato de dibenzeno de metileno, que tem a estrutura:



[044] Poliisocianatos contendo ligações de sulfeto e/ou bissulfeto; poliisocianatos aromáticos contendo ligações sulfona; poliisocianato do tipo éster sulfônico; por exemplo, éster de 4-metil-3-isocianatobenzenofulfonyl-4'-isocianato-fenol; poliisocianato do tipo amida sulfônica aromática; poliisocianatos heterocíclicos contendo enxofre, por exemplo, tiofeno-2,5-diisocianato; halogenado, alquilado, alcoxilado, nitrato, carbodiimida modificado, ureia modificada e derivados modificados de biureto de poliisocianatos dos mesmos; e produtos dimerizados e trimerizados de

poliisocianatos dos mesmos.

[045] Em determinadas configurações, um diisocianato da estrutura (IV) a seguir pode ser utilizado:



onde  $R_{10}$  e  $R_{11}$  são cada um independentemente um alquila  $C_1$  a  $C_3$ .

[046] Exemplos de poliisocianatos etilenicamente insaturados apropriados incluem, mas não estão limitados a, diisocianato de buteno e 1,3-butadieno-1,4-diisocianato.

[047] Exemplos de poliisocianatos alicíclicos apropriados incluem, mas não estão limitados a, diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometila) ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexila)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-bisciclo[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 e 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano.

[048] Exemplos de poliisocianatos aromáticos apropriados

onde os grupos isocianatos não estão ligados diretamente ao anel aromático também incluem, mas não estão limitados a, bis(isocianatoetil)benzeno, a,a,a',a'-tetrametilxilileno diisocianato, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno, bis(isocianatobutil)benzeno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenil-éster, bis(isocianatoetil)ftalato, mesitileno triisocianato e 2,5-di(isocianatometil)furano, e meta-xilileno diisocianato.

[049] Exemplos de poliisocianatos aromáticos apropriados tendo grupos isocianatos ligados diretamente ao anel aromático também incluem, mas não estão limitados a, diisocianato fenileno, diisocianato de etilfenileno, diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato dimetilfenileno, diisocianato dietilfenileno, diisocianato de diisopropilfenileno triisocianato de trimetilbenzeno, triisocianato de benzeno, diisocianato naftaleno, diisocianato metil-naftaleno, diisocianatobifenil, diisocianato orto-toluidina, diisocianato orto-tolilidina, diisocianato de orto-tolileno, diisocianato 4,4'-difenilmetano, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, triisocianato trifenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, triisocianato de naftaleno, difenilmetano-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-pentaaisocianato, diisocianato de difenileter, bis(isocianatofenileter)etilenoglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenoglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato carbazol, diisocianato de etilcarbazol e diisocianato de diclorocarbazol.

[050] Exemplos de poliisocianatos aromáticos apropriados,

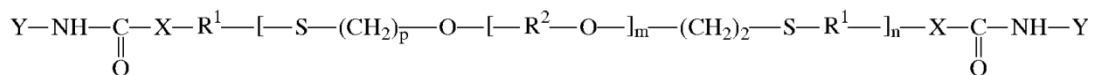
contendo ligações de sulfeto ou bissulfeto incluem, mas não estão limitados a, difenilsulfeto-2,4'-diisocianato, difenilsulfeto-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibenzil tioéter, bis(4-isocianatometilbenzeno)-sulfeto, difenilbissulfeto-4,4'-diisocianato, 2,2'-dimetildifenilbissulfeto-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenilbissulfeto-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenilbissulfeto-6,6'-diisocianato, 4,4'-dimetildifenilbissulfeto-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetoxidifenilbissulfeto-4,4'-diisocianato e 4,4'-dimetoxidifenilbissulfeto-3,3'-diisocianato.

[051] Exemplos de poliisocianatos aromáticos apropriados contendo ligações sulfona também incluem, mas não estão limitados a, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-3,3'-diisocianato, benzidinosulfona-4,4'-diisocianato, difenilmetanosulfona-4,4'-diisocianato, 4-metildifenilmetanosulfona-2,4'-diisocianato, 4,4'-dimetoxidifenilsulfona-3,3'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibenzilsulfona, 4,4'-dimetildifenilsulfona-3,3'-diisocianato, 4,4'-di-terc-butil-difenilsulfona-3,3'-diisocianato e 4,4'-diclorodifenilsulfona-3,3'-diisocianato.

[052] Exemplos de poliisocianatos apropriados incluem, mas não estão limitados a, poliisocianatos do tipo amida sulfônica aromática, tal como, 4-metil-3-isocianato-benzeno-sulfonilanilida-3'-metil-4'-isocianato, dibenzenosulfonil-etilenodiamina-4,4'-diisocianato, 4,4'-metoxibenzenosulfonil-etilenodiamina-3,3'-diisocianato e 4-metil-3-isocianato-benzeno-sulfonilanilida-4-etil-3'-isocianato.

[053] Como será apreciado a partir da descrição a seguir, em determinadas configurações, as composições da presente

invenção compreendem um politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano da estrutura (VIII):



(VIII)

[054] Na qual  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $p$ ,  $m$ , e  $n$  são como foram definidos acima com relação à estrutura (I), cada X é independentemente O ou S, e cada um dos Y é independentemente uma porção contendo grupo isocianato, em alguns casos uma porção do grupo isocianato compreendendo um ou mais anéis aromáticos.

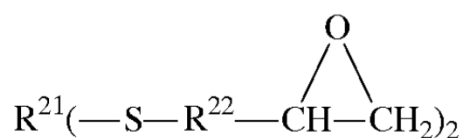
[055] Em determinadas configurações, o politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano descrito acima é um líquido a temperatura ambiente. Além disso, em determinadas configurações, o poliuretano-politioéter isocianato funcional previamente descrito e/ou politiouretano tem uma viscosidade, a 100% de sólidos, de não mais que 400 poise, tal como 30-200 poise, em uma temperatura de cerca de 35°C e uma pressão de cerca de 760 mmHg determinado de acordo com ASTM D-2849 §79-90 usando um viscosímetro Brookfield CP 2000. Qualquer ponto extremo dentro das faixas antecedente/precedente também pode ser utilizado.

[056] Os exemplos aqui ilustram ainda métodos apropriados para fazer politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretanos que são apropriados para uso na presente invenção.

[057] Como previamente indicado, em determinadas configurações, as composições da presente invenção compreendem um politioéter amina/hidroxi funcional. Como utilizado aqui, o termo "politioéter amina/hidroxi funcional" refere-se aos politioéteres contendo um ou mais grupos amina funcionais e/ou um ou mais grupos hidroxi funcional. Em

determinadas configurações da presente invenção, o politioéter amina/hidroxi funcional compreendem pelo menos um, em alguns casos dois, grupos amina primária, pelo menos um, em alguns casos dois, grupos amins secundárias e, pelo menos um, em alguns casos dois grupos hidroxi.

[058] Os politioéteres amina/hidroxi funcional utilizados em determinadas configurações da presente invenção podem ser feitos por qualquer um de uma variedade de métodos. Em determinadas configurações, o politioéter amina/hidroxi funcional incluído em determinadas configurações das composições da presente invenção é derivado de um politioéter epóxi funcional. Como utilizado aqui, o termo "politioéter epóxi funcional" refere-se a um composto compreendendo um politioéter e um ou mais grupos epóxi funcional. Em determinadas configurações, o politioéter amina/hidroxi funcional incluído em determinadas configurações das composições da presente invenção é derivada de um politioéter epóxi funcional incluindo a estrutura (V):



(V)

onde  $\text{R}^{21}$  denota um grupo n-alquileno  $\text{C}_{2-10}$ , tal como um grupo n-alquileno  $\text{C}_{2-6}$ ; um grupo alquileno  $\text{C}_{2-6}$  ramificado, tal como um grupo alquileno  $\text{C}_{3-6}$  ramificado tendo um ou mais grupos pendentos que podem ser, por exemplo, grupo alquila, tal como grupos metila ou etila; um grupo alquilenoxi; um grupo cicloalquileno  $\text{C}_{6-8}$ ; um grupo alquilcicloalquileno  $\text{C}_{6-10}$ ; um grupo heterocíclico; ou  $\text{---}[(\text{---CHR}^3\text{---})_s\text{---X}]_q\text{---}(\text{---CHR}^3\text{---})_r\text{---}$ , onde s é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 6, q é um

número inteiro tendo um valor variando de 1 a 5,  $r$  é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 10,  $R^3$  é hidrogênio ou metila, e  $x$  denota O, S, ou  $-NR_2-$ , onde R denota um grupo alquila; e cada  $R^{22}$  é um grupo de ligação divalente, tal como alquileno ou oxialquileno contendo de 3 a 20 átomos de carbono.

[059] Em determinadas configurações, R21 na estrutura (v) é derivado de um composto, monômero e/ou polímero tendo pelo menos dois grupos tiol, tal como, por exemplo, um composto da estrutura (II) previamente descrita. Os ditióis apropriados para uso na preparação de politioéter epóxi funcional utilizado para produzir os politioéteres amina/hidroxi funcional utilizado em determinadas configurações da presente invenção incluem, sem limitação, àqueles ditióis descritos em detalhes anteriormente.

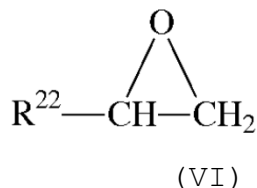
[060] Em determinadas configurações de politioéteres epóxi funcional tendo a estrutura (V),  $R^{21}$  pode ser um grupo n-alquileno  $C_{2-6}$ , por exemplo, 1,2-etilenoditiol, 1,3-propilenoditiol, 1,4-butilenoditiol, 1,5-pentilenoditiol, ou 1,6-hexilenoditiol. Em outras configurações,  $R^{21}$  na estrutura (V) pode ser um grupo alquileno  $C_{3-6}$  ramificado tendo um ou mais grupos pendentes, por exemplo, 1,2-propilenoditiol, 1,3-butilenoditiol, 2,3-butilenoditiol, 1,3-pentilenoditiol, e 1,3-ditio-3-metilbutileno. Em determinadas configurações,  $R^{21}$  pode ser um grupo cicloalquileno  $C_{6-8}$  ou alquilcicloalquileno  $C_{6-10}$ , por exemplo, dipentilenodimercaptano, e etilciclohexilenoditiol (ECHDT).

[061] Em determinadas configurações, o politioéter amina/hidroxi funcional incluído nas composições da presente invenção é derivado de um politioéter epóxi funcional que é,

em seguida, preparado por reação, por exemplo, um divinil éter ou mistura de divinil éteres com um excesso de um ditiol ou uma mistura de ditióis. Em determinadas configurações (n+1) moles de um politiol tendo a estrutura (II) ou uma mistura de pelo menos dois politióis tendo a estrutura (II) são reagidos com (n) moles de um polivinil éter tendo a estrutura (III) descrita anteriormente.

[062] A reação entre um ditiol e um polivinil éter para preparar um politiol tendo a estrutura (II) também é descrita na patente dos Estados Unidos No: 5,912,319.

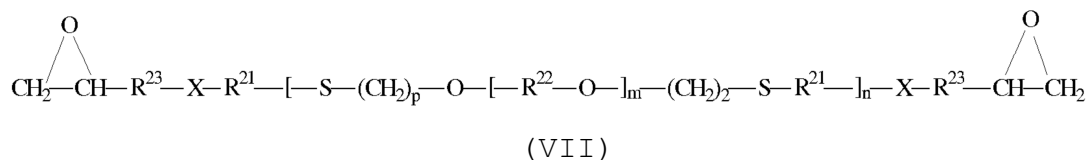
[063] Na estrutura (V),  $R^{22}$  é um grupo de ligação divalente. Em determinadas configurações,  $R^{22}$  pode ser derivado de um mono-epóxido tendo a estrutura (VI):



na qual  $R^{22}$  inclui grupos que são reativos com tióis tal como, por exemplo, grupos olefínicos. O grupo olefínico pode ser um grupo alquileno ou um grupo oxialquileno tendo de 3 a 20 átomos de carbonos, tal como, de 3 a 5 átomos de carbono. Em determinadas configurações, os mono-epóxidos tendo a estrutura (VI) incluem glicidil alil éter, 1,2-epóxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-9-deceno, 4-vinil-1-ciclohexeno, 1,2-epóxido, monoepóxido de butadieno, monoepóxido de isopreno e monoepóxido de limoneno.

[064] Em determinadas configurações, portanto, o politioéter amina/hidroxi funcional incluído nas composições da presente invenção é derivado de um politioéter epóxi

funcional que é o produto de reação de um ditiol, diolefina, e um monoepóxi de olefina, tendo a estrutura a seguir (VII):



[065] Na qual  $\text{R}^{21}$  e  $\text{R}^{22}$  são como descritos acima com relação à estrutura (V);  $p$  é um número inteiro de 2 a 6,  $m$  é um número racional tendo um valor variando de 0 a 50, tal como 0 a 10 ou 1 a 10,  $n$  é um número inteiro de 1 a 60, tal como 1 a 10, em alguns casos 2; e cada  $\text{R}^{23}$  é um grupo de ligação divalente.

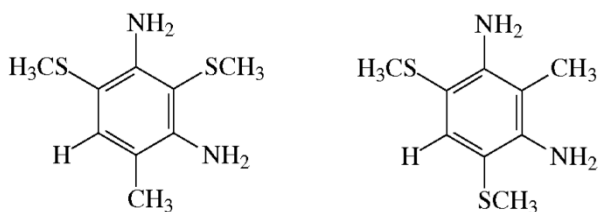
[066] Os politioéteres epóxis-funcionais apropriados estão comercialmente disponíveis sob a marca comercial Permapol® L-5534 da PRC-DeSoto International, Inc., Burbank.

[067] Em determinadas configurações, os politioéteres amina/hidroxi funcional utilizado em determinadas configurações da presente invenção são preparados pela reação de um ou mais politioéteres epóxi funcional do tipo previamente descrito com um excesso de um ou mais poliaminas. Assim, em determinadas configurações, por exemplo,  $(n)$  moles de um ou mais politioéteres epóxi funcional são reagidos com  $(>n)$  moles de um ou mais poliaminas. Como utilizado aqui, o termo "poliamina" refere-se a um composto compreendendo dois ou mais grupos amina por molécula.

[068] Poliaminas apropriadas para uso na produção do politioéteres amina/hidroxi funcional utilizado em determinadas configurações da presente invenção incluem, por exemplo, poliaminas alifáticos, poliaminas cicloalifáticos, poliaminas aromáticas e misturas dos mesmos. Em determinadas configurações, a poliamina pode incluir poliamina tendo pelo

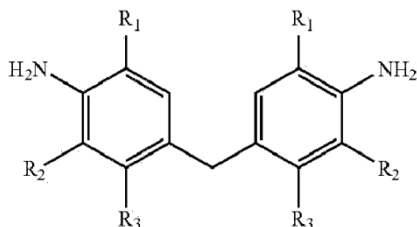
menos dois grupos funcionais escolhidos independentemente a partir da amina primária ( $-\text{NH}_2$ ), amina secundária ( $-\text{NH}-$ ) e combinações dos mesmos. Em determinadas configurações, a poliamina tem pelo menos dois grupos amina primária.

[069] Em determinadas configurações, a poliamina é uma poliamina contendo enxofre. Exemplos não limitativos de poliaminas contendo enxofre apropriadas são isômeros de benzenodiamina-bis(metiltio)-, tal como 1,3-benzenodiamina-4-metil-2,6-bis(metiltio)-e 1,3-benzenodiamina-2-metil-4,6-bis(metiltio)-, as estruturas das quais são ilustradas abaixo:



[070] As referidas poliaminas contendo enxofre estão comercialmente disponíveis na Albermarle Corporation sob o nome comercial Ethacure 300.

[071] As poliaminas apropriadas para uso na presente invenção também incluem, por exemplo, materiais tendo a estrutura química a seguir:



[072] Onde  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  podem cada um ser escolhidos independentemente a partir de grupos metila, etila, propila, e isopropila, e  $\text{R}_3$  pode ser escolhido a partir de hidrogênio e cloro. Exemplos não limitativos de agentes de cura

contendo amina para uso na presente invenção incluem os compostos a seguir, fabricados pela Lonza Ltd. (Basel, Suíça):

[073] LONZACURE® M-DIPA ( $R_1$  é  $C_3H_7$ ;  $R_2$  é  $C_3H_7$ ;  $R_3$  é H),

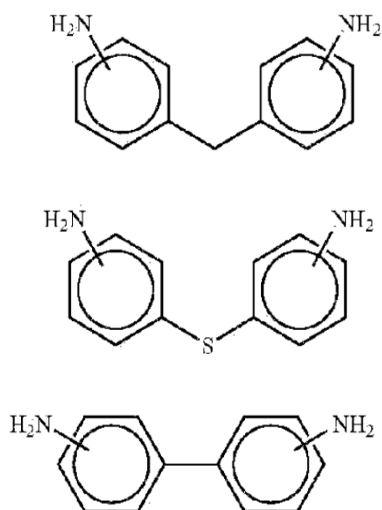
[074] LONZACURE® M-DMA ( $R_1$  é  $CH_3$ ;  $R_2$  é  $CH_3$ ;  $R_3$  é H),  
 LONZACURE® M-MEA ( $R_1$  é  $CH_3$ ;  $R_2$  é  $C_2H_5$ ;  $R_3$  é H), LONZACURE® M-DEA ( $R_1$  é  $C_2H_5$ ;  $R_2$  é  $C_2H_5$ ;  $R_3$  é H), LONZACURE® M-DIPA ( $R_1$  é  $CH_3$ ;  $R_2$  é  $C_3H_7$ ;  $R_3$  é H), LONZACURE® M-CDEA ( $R_1$  é  $C_2H_5$ ;  $R_2$  é  $C_2H_5$ ;  $R_3$  é Cl).

[075] Em determinadas configurações, a poliamina compreende uma diamina, tal como 4,4'-metilenobis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (Lonzacure® M-CDEA), 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno, 2,6-diamino-3,5-dietil-tolueno e misturas dos mesmos (coletivamente "dietiltoluenodiamina" ou "DETDA"), uma diamina contendo enxofre, tal como Ethacure 300 descrito acima, 4,4'-metileno-bis-(2-cloroanilina) e misturas dos mesmo. Outras diaminas apropriadas incluem 4,4'-metileno-bis(dialquilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-dimetilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metileno-bis(2-etil-6-metilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-diisopropil-anilina), 4,4'-metileno-bis(2-isopropil-6-metilanilina), e/ou 4,4'-metileno-bis(2,6-dietil-3-cloronilina).

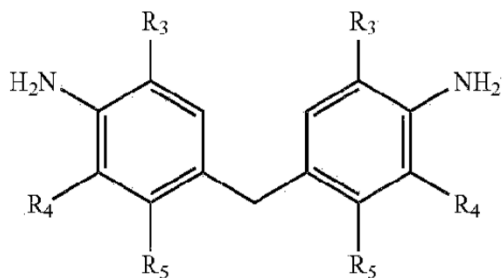
[076] Adicionalmente, exemplos não limitativos de poliaminas apropriadas podem incluir etilenoaminas, tal como, mas não limitado a, etilenodiamina (EDA), dietilenotriamina (DETA), trietilenotetramina (TETA), tetraetilenopentamina (TEPA), pentaetilenohexamina (PEHA), piperazina, morfolina, morfolina substituída, piperidina, piperidina substituída, dieteilenodiamina (DEDA), 2-amino-1-etilpiperazina e misturas

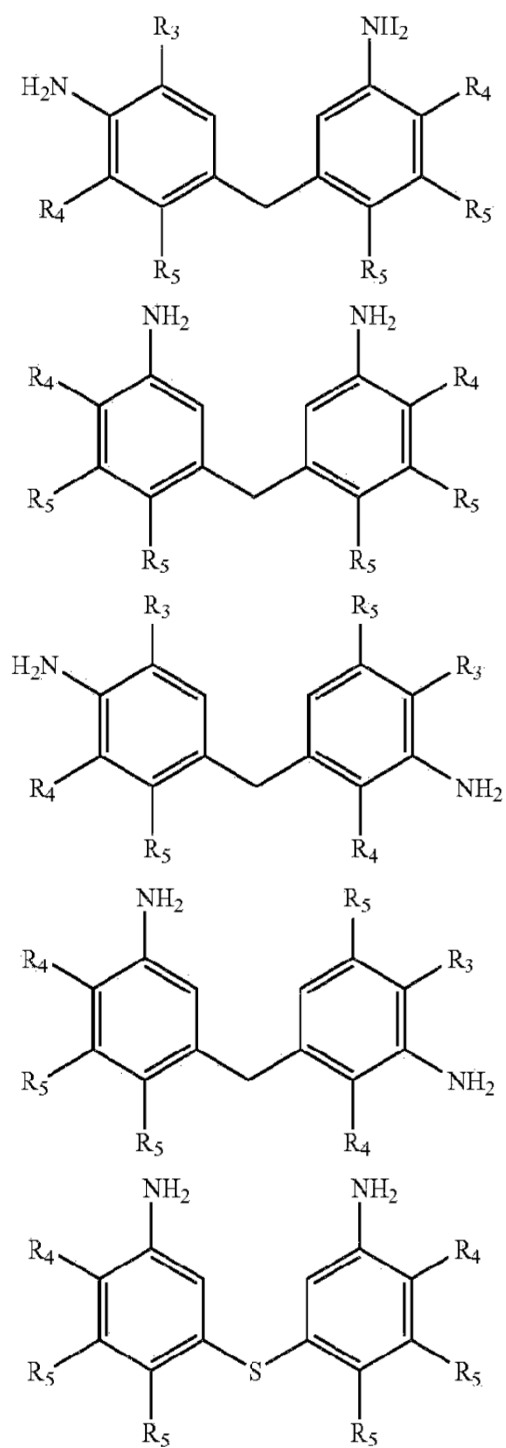
dos mesmos. Em determinadas configurações, a poliamina pode ser escolhida a partir de um ou mais isômeros de toluenodiamina  $C_1$ - $C_3$  dialquila, tal como, mas não está limitado a 3,5-dimetil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dimetil-2,6-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,4-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,6-toluenodiamina e misturas dos mesmos. Em determinadas configurações, a poliamina pode ser metileno diamina ou trimetilenoglicol di(para-aminobenzoato) ou misturas dos mesmos.

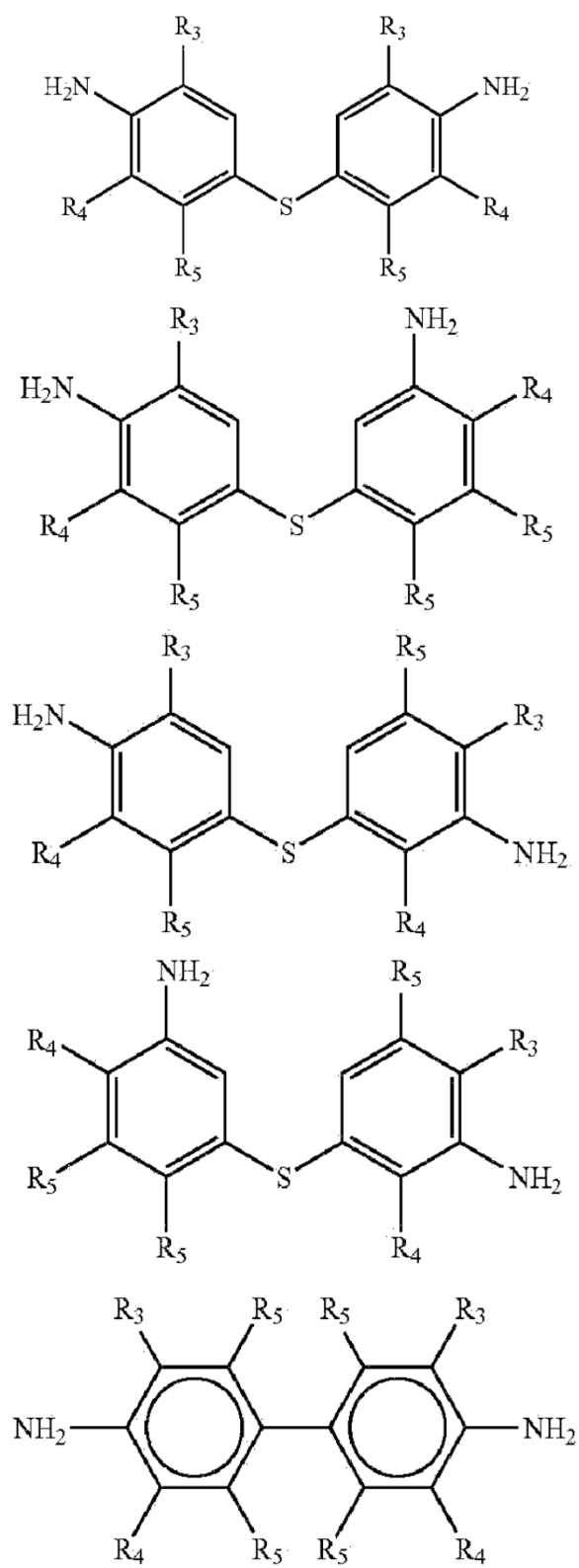
[077] Em determinadas configurações, a poliamina pode incluir pelo menos um das estruturas gerais a seguir:

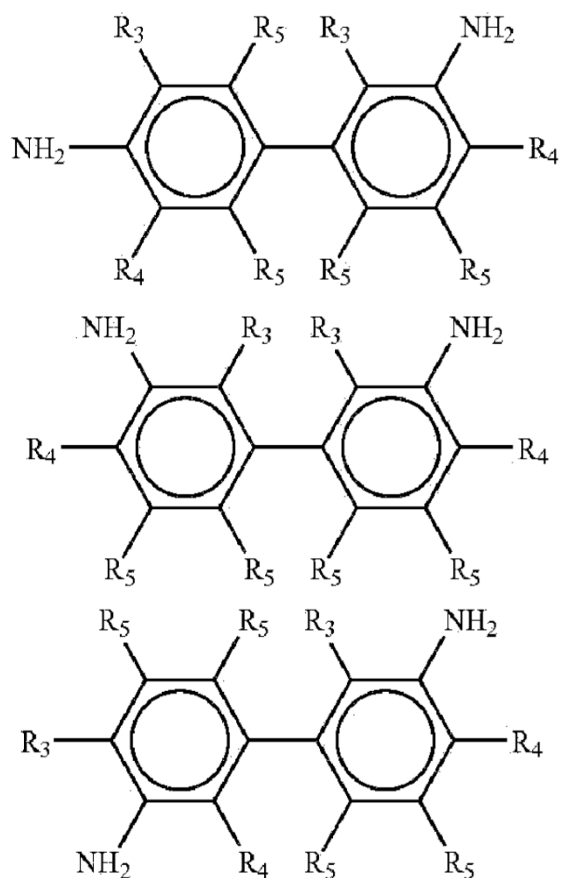


[078] Em determinadas configurações, a poliamina pode incluir um ou mais metileno-bis-anilinas, um ou mais sulfetos de anilina, e/ou um ou mais bianilinas que podem ser representadas pelas estruturas gerais a seguir:



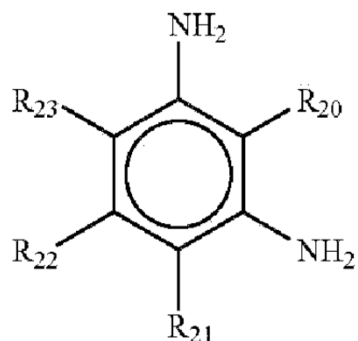






onde  $R_3$  e  $R_4$  pode independentemente cada um representar alquila  $C_1$  a  $C_3$ , e  $R_5$  pode ser escolhido de hidrogênio e halogênio, tal como mas não limitado a cloro e bromo.

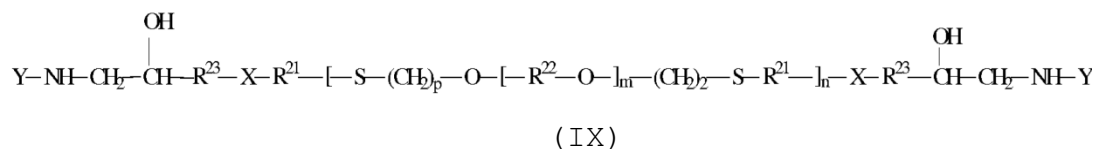
[079] Em determinadas configurações, a poliamina pode incluir materiais que podem ser representados pela estrutura geral a seguir:



onde  $R_{20}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$ , e  $R_{23}$  podem ser cada um independentemente escolhidos de H, alquila  $C_1$  a  $C_3$ ,  $CH_3-S-$  e halogênio, tal

como, mas não limitado a cloro ou bromo. Em determinadas configurações, a poliamina representada pela estrutura imediatamente precedente pode ser dietil tolueno diamina (DETDA), onde  $R_{23}$  é metil,  $R_{20}$  e  $R_{21}$  são, cada um, etila e  $R_{22}$  é hidrogênio. Em determinadas configurações, a poliamina pode ser 4,4'-metilenodianilina.

[080] Como será apreciado, a partir da descrição precedente, em determinada configuração, as composições da presente invenção compreendem um politioéter amina/hidroxi funcional da estrutura (IX):



[081] Na qual  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $p$ ,  $m$  e  $n$  são como foram definidos acima com relação à estrutura (VII) e  $Y$  é uma porção contendo grupo amina, em alguns casos um grupo amina primário contendo porções compreendendo um ou mais anéis aromáticos.

[082] Em determinadas configurações, o politioéter amina/hidroxi funcional descrito acima é um líquido em temperatura ambiente. Além disso, em determinadas configurações, o politioéter amina/hidroxi funcional previamente descrito tem uma viscosidade, a 100% de sólidos, de não mais que 50 poise, tal como não mais que 10 poise, como medido em uma temperatura a cerca de 25°C e uma pressão de 760 mmHg determinada de acordo com ASTM D-2849 §79-90 usando um viscosímetro Brookfield CAP 2000. Qualquer ponto extremo dentro do alcance precedente pode ser utilizado.

[083] Em determinadas configurações, o politioéter amina/hidroxi funcional descrito acima tem um número médio de

peso molecular de 500 a 2000 gramas por mole, tal como, 1200 a 1300 gramas por mole, o peso molecular sendo determinado por cromatografia de permeação em gel usando um padrão de poliestireno. Qualquer ponto extremo dentro do alcance precedente pode ser utilizado.

[084] Os exemplos aqui ilustram ainda métodos apropriados para fazer um politioéter amina/hidroxi funcional apropriado para uso na presente invenção.

[085] Em adição aos componentes previamente descritos, determinadas configurações das composições da presente invenção incluem materiais adicionais. Por exemplo, enchimentos úteis em determinadas configurações das composições da invenção para aplicação aeroespacial incluem, por exemplo, carbono negro e/ou carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Compostos de enchimento plantados ("potting") incluem, ilustrativamente, materiais em bandas com grandes lacunas, tais como sulfeto de zinco e compostos de bário inorgânico. Em determinadas configurações, as composições incluem de 10 a 70% em peso do enchimento selecionado ou combinação de enchimentos, tais como 10 a 50% em peso com base no peso total da composição.

[086] As composições selantes e/ou implantação de determinadas configurações da presente invenção podem compreender um ou mais promotores de adesão. Os promotores de adesão apropriados incluem fenólicos, tais como, resina fenólica METHYLON disponíveis na Occidental Chemicals, organosilanos tais como epóxi, mercapto ou silanos amino funcional tal como A-187 e A-1100 disponível na OSI Specialties. Em determinadas configurações, um promotor de adesão é empregado em uma quantidade de 0,1 a 15% em peso com

base no peso total da composição.

[087] Em determinadas configurações, um plastificante está presente na composição em uma quantidade variando de 1 a 8 por cento em peso com base no peso total da formulação. Os plastificantes que são utilizados nas composições polimerizáveis da invenção incluem ésteres de ftalato, parafinas clorados, terfenila hidrogenada, etc.

[088] Em determinadas configurações, as composições da presente invenção podem compreender ainda um ou mais solventes orgânicos, tais como álcool isopropílico, em uma quantidade variando de, por exemplo, 0 a 15 por cento em peso com base no peso total da formulação, preferivelmente, menos que 15 por cento em peso e mais preferivelmente, menos que 10 por cento em peso.

[089] Em determinadas configurações, entretanto, as composições da presente invenção são substancialmente livres ou, em alguns casos, completamente livre, de qualquer solvente, tal como um solvente orgânico ou um solvente aquoso, ou seja, água. Diferentemente do afirmado, em determinadas configurações, a composição de revestimento da presente invenção são substancialmente 100% ativas. Como discutido aqui, o termo "substancialmente livre" significa que o material sendo discutido está presente na composição, se em toda, como uma impureza accidental. Em outras palavras, o material não afeta as propriedades da composição. Como utilizado aqui, o termo "completamente livre" significa que o material sendo discutido não está presente em toda a composição.

[090] Em determinadas configurações, as composições da presente invenção compreendem um corante. Como utilizado

aqui, o termo "corante" significa qualquer substância que transmite cor e/ou outra opacidade e/ou outro efeito visual para a composição. O corante pode ser adicionado ao revestimento em qualquer forma apropriada, tal como partículas discretas, dispersões, soluções e/ou floco. Um corante único ou uma mistura de dois ou mais corantes pode ser utilizados nos revestimentos da presente invenção.

[091] Exemplos de corantes incluem pigmentos, corantes e tintas, tais como àqueles utilizados na indústria de tintas e/ou listadas na Associação dos Fabricantes de Cores Secas - DCMA ("Dry Color Manufacturers Association"), bem como composições de efeito especial. Um corante pode incluir, por exemplo, um pó sólido dividido finamente que é insolúvel, mas umectável sob condições de uso. Um corante pode ser orgânico ou inorgânico e pode ser aglomerado ou não-aglomerado. Os corantes podem ser incorporados dentro dos revestimentos através do uso de um veículo de trituração, tais como um veículo de trituração acrílico, o uso dos quais será familiar a um técnico no assunto.

[092] Exemplos de pigmentos e/ou composições de pigmentos incluem, mas não estão limitados a, pigmento bruto de dioxazina carbaxol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lagos), benzimidazolona, condensação, complexo metálico, isoindolinona, isoindolina e ftalocianina policíclica, quinacridona, perilena, perinona, diquetopirrólo pirrólo, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbônio, pigmentos de quinoftalona, diqueto pirrólo pirrólo vermelho ("DPPBO vermelho"), dióxido de titânio, carbono negro e misturas dos mesmos. Os termos "pigmentos" e

"enchimento corante" podem ser utilizados intercaladamente.

[093] Exemplos de corantes incluem, mas não estão limitados, àqueles que são solventes e/ou aquosos baseados em ftalo verde ou azul, óxido de ferro, vanadato de bismuto, antraquinona, pirileno, alumínio e quinacridona.

[094] Exemplos de tintas incluem, mas não estão limitados a, pigmentos dispersos em base aquosa ou veículos miscíveis em água tais como AQUA-CHEM 896, comercialmente disponível na Degussa, Inc., "CHARISMA COLORANTS" e "MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS", comercialmente disponível na Accurate Dispersions division of Eastman Chemical, Inc..

[095] Como observado acima, o corante pode ser na forma de uma dispersão incluindo, mas não limitado a, uma dispersão de nanopartículas. As dispersões de nanopartículas podem incluir um ou mais corantes de nanopartículas altamente dispersos e/ou partículas corantes que produz uma cor visível desejada e/ou uma opacidade e/ou efeito visual. As dispersões de nanopartículas podem incluir corantes tais como pigmentos ou corantes tendo um tamanho de partícula menor que 150 nm, tal como menos que 70 nm, ou menos que 30 nm. As nanopartículas podem ser produzidas por moagem do estoque de pigmentos orgânicos ou inorgânicos com um meio de moagem tendo um tamanho de partícula menor que 0,5 mm. Exemplos de dispersões de nanopartículas e métodos para prepará-las são identificados na patente norte-americana US 6.875.800 B2, que é incorporado aqui por referência. As dispersões de nanopartículas podem também ser produzidas por cristalização, precipitação, condensação de fase gasosa, e atrito químico (ou seja, dissolução parcial). De modo a minimizar a re-aglomeração das nanopartículas dentro do revestimento, uma

dispersão de nanopartículas revestida com resinas pode ser utilizada. Como utilizado aqui, uma "dispersão de nanopartículas revestida com resina" refere-se a uma fase contínua na qual é discretamente dispersa "o compósito de nanopartícula" que compreende uma nanopartícula e um revestimento de resina na nanopartícula. Exemplo de dispersões de nanopartículas revestidas com resina e métodos para prepará-las são identificados nos pedidos de patente norte-americanos 2005-0287348 A1, depositado em 24 de junho de 2004, pedido de patente provisório No. 60/482,167, depositado em 24 de junho de 2003, e pedido de patente No. 11/337,062, depositado em 20 de janeiro de 2006, que é também incorporado aqui por referência.

[096] Exemplos de composições de efeitos especiais que pode ser utilizado nas composições da presente invenção incluem pigmentos e/ou composições que produz um ou mais efeitos aparentes tais como reflexão, perolizado ("pearlescence"), brilho metálico, fosforescência, fluorescência, fotocromismo, fotosensitivo, termocromismo, goniochromismo e/ou alteração de cor. Composições de efeitos especiais adicionais podem prover outras propriedades perceptíveis, tais como opacidade e textura. Em uma configuração não-limitativa, as composições de efeitos especiais podem produzir uma transferência de cor, tal como àquela cor da mudança de revestimento, quando os revestimentos são visíveis em ângulos diferentes. Exemplos de composições de efeito de cor são identificados na patente norte-americana US 6,894,086, incorporada aqui por referência. Composições de efeito de cor adicionais podem incluir mica revestida transparente e/ou mica sintética,

sílica revestida, alumina revestida, pigmento cristal líquido transparente, um cristal líquido de revestimento, e/ou qualquer composição que resulte em interferência a partir de um índice de refração diferencial dentro do material e não por causa do índice refratário diferencial entre a superfície do material e o ar.

[097] Em geral, o corante pode estar presente em qualquer quantidade suficiente para transmitir o visual desejado e/ou o efeito de cor desejado. O corante pode compreender de 1 a 65 por cento em peso das composições da presente invenção, tal como, a partir de 3 a 40 por cento em peso ou 5 a 35 por cento em peso, com base no percentual em peso do peso total das composições.

[098] Em determinadas configurações, o politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano do politioéter amina/hidroxi funcional são combinados em quantidades de modo que a proporção de moles do politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano para politioéteres amina/hidroxi funcional é maior que 2:1, em alguns casos pelo menos 2,5:1, em alguns casos pelo menos 3:1 e/ou em alguns casos não mais que 5:1, em alguns casos não mais que 4,5:1 e, ainda em alguns casos, não mais que 4:1.

[099] Em determinadas configurações, as composições, tais como as composições selantes previamente descritas, são configuradas como composição multi-componentes, tais como composições de dois-componentes, onde um componente compreende o politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano e o segundo componente compreende o previamente descrito politioéter amina/hidroxi funcional. Os aditivos previamente descritos e outros materiais podem ser

adicionados tanto ao componente quanto desejado ou necessário. Os dois componentes são simplesmente misturados juntos em ou próximo do momento do uso.

[100] As composições da presente invenção podem ser aplicadas em qualquer variedade de substratos. Os substratos comuns aos quais as composições da presente invenção são aplicadas podem incluir titânio, aço inoxidável, alumínio, anodizado, pré-injetado ("primed"), formas revestidas com cromato e revestidas com formas orgânicas dos mesmos, epóxi, uretano, grafite, compósito de fibra de vidro, KEVLAR®, acrílicos e policarbonatos.

[101] As composições da presente invenção podem ser aplicadas diretamente sobre a superfície de um substrato ou sob uma camada inferior por qualquer processo de revestimento adequado conhecido pelos técnicos no assunto, por exemplo, por imersão do revestimento, rolamento direto do revestimento, rolamento reverso do revestimento, colocação do revestimento ("curtain"), pulverização do revestimento, pincelagem do revestimento, deposição por vácuo do revestimento e combinações dos mesmos. O método e o aparelho para aplicação da composição ao substrato podem ser determinados, pelo menos em parte, pela configuração e pelo tipo do material de substrato.

[102] Em determinadas configurações, entretanto, as composições da presente invenção são particularmente apropriadas para aplicação por pulverização e, assim, são composições pulverizáveis, mesmo quando substancialmente ou completamente livres de compostos orgânicos voláteis. Como utilizado aqui, o termo "pulverizável" refere-se a composições que podem ser aplicadas em um filme contínuo que

adere ao substrato em uma única passagem usando uma bomba de pulverização, tal como uma bomba spray de elevado volume-baixa pressão (HVLP), de modo que o filme provê uma camada densa o suficiente (acredita-se em torno de 20 a 120 mils) para prevenir o escoamento do conteúdo fora de um tanque de combustível de aeronave durante as condições ambientais experimentadas pelo tanque de combustível.

[103] O selante precedente ou formulações conservantes são freqüentemente curados em temperatura e pressão ambiente, entretanto, as formulações geralmente podem ser curadas em uma temperatura variando de 0°C a 100°C. Foi descoberto surpreendente que, em pelo menos algumas configurações da presente invenção, as composições selantes que compreende um politioéter e que são: (a) substancialmente livre de compostos orgânicos voláteis; (b) pulverizável; e (c) resistente a combustíveis, pode ser providas. Como resultado, a presente invenção é também dirigida às referidas composições selantes.

[104] Como utilizado aqui, o termo "resistente a combustível" significa que a composição da presente invenção, quando aplicada a um substrato e curada, pode prover um selante curado que tem um volume percentual ótimo não maior que 40%, em alguns casos, não maior que 25%, em alguns casos não maior que 20% após imersão por uma semana a 140° (60°C) e pressão ambiente no jato do fluido de referência (JRF) tipo 1 de acordo com os métodos similares àqueles descritos em ASTM D792 ou MAS 3269, incorporado aqui por referência. O jato do fluido de referência JRF tipo 1, tal como aqui empregado, para determinação de resistência a combustíveis, tem a composição a seguir (ver MAS 2629, emitida em Julho 1, 1989),

§ 3.1.1. e seqüências, disponível na SAE (Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa.) (que é incorporada aqui por referência): (aqui por referência):

|                                                 |                     |
|-------------------------------------------------|---------------------|
| Tolueno                                         | 28+1% por volume    |
| Ciclohexano (técnico)                           | 34+1% por volume    |
| Isooctano                                       | 38+1% por volume    |
| Dissulfeto de dibutila terciário (Doctor sweet) | 1+0,005% por volume |

[105] Em determinadas configurações, os selantes curáveis da presente invenção têm uma temperatura de transição de vidro (Tg) que não é maior que -50°C, em alguns casos de -50°C a -60°C, como determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC).

[106] Em determinadas configurações, os selantes curados da presente invenção tem boa flexibilidade à baixa temperatura como determinado por métodos conhecidos, por exemplo, por métodos descritos em AMS ("Aerospace Material Specification) 3267 § 4.5.4.7, MIL-S (Especificação Militar)-8802E §3.3.12 e MIL-S-29574, e por métodos similares àqueles descritos em ASTM ("American Society for Testing and Materials") D522-88, que são incorporados aqui por referência. As formulações curadas tendo boa flexibilidade a baixa temperatura são desejáveis em aplicações aeroespaciais devido às formulações são submetidas a amplas variações em condições ambientais, tal como temperatura e pressão, e condições físicas tais como contração da articulação e expansão e vibração.

[107] Em determinadas configurações, as composições selantes da presente invenção também curam relativamente rápido sob condições ambientes. Por exemplo, em determinadas configurações, as composições selantes provê um filme livre de vestígios em não mais do que 1 hora, em alguns casos não

mais que ½ hora, após aplicação e cura em condições ambientes. Para propósito da presente invenção o tempo livre sem vestígios é medido de acordo com procedimento descrito em AMS 3265B, § 3.6.8, procedimento de teste AS5127/1, § 5.8.

[108] Em determinadas configurações, as composições selantes da presente invenção provem um selante curado tendo um alongamento de pelo menos 100% e uma resistência a tensão de pelo menos 500 psi quando medido de acordo com o procedimento descrito em AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimento de teste AS 5127/1, § 7.7.

[109] Em determinadas configurações, as composições selantes da presente provê um selante curado tendo uma resistência a cisalhamento por enrolamento maior que 200 psi, em alguns casos pelo menos 400 psi quando medida de acordo com o procedimento descrito em BSS 7272.

[110] Como deve ser aparente a partir da descrição precedente, a presente invenção também é dirigida aos métodos para selagem de uma abertura utilizando uma composição da presente invenção. Estes métodos compreendem (a) aplicação de uma composição da presente invenção em uma superfície para selar a abertura; e (b) deixar a composição curar sob, por exemplo, condição ambiente. Como será apreciado, a presente invenção também é dirigida aos veículos espaciais compreendendo pelo menos uma superfície de veículos compreendendo pelo menos uma abertura que é selada com uma composição selante da presente invenção.

[111] Uma forma ilustrativa da invenção é provida nos exemplos a seguir, os quais, entretanto, não devem ser considerados como limitativos da invenção em seus detalhes. A menos que de outro modo indicado, todas as partes e

porcentagens nos exemplos a seguir, bem como durante o relatório descritivo são em peso.

#### EXEMPLOS

Exemplo 1: Síntese de Politioéter protegido com mercaptano.

[112] Um frasco de quatro gargalos de 5 litros foi carregado com 2254.49 g (12,37 moles) de dimercaptodioxaoctano (DMDO). O frasco foi incitado com nitrogênio, o conteúdo foi aquecido a 60°C e, sob agitação, uma solução de 1,61 g (0,008 mol) do iniciador radical Vazo-67 [2,2'-azobis(2-metilbutironitrila) em 1771.35 g (11,20 moles) de divinil éter de dietileno glicol (DEG-DVE) foi adicionado durante um período de 5,5 horas enquanto mantém a temperatura a 60-65°C. A mistura foi então agitada a 70°C por um período adicional de 1,5 horas. Para completar a reação, nove porções de Vazo-67 (cada uma 0,901 g, 0,0046 mol) foram adicionadas em um intervalo de uma hora enquanto a temperatura da reação foi mantida a 70°C. O conteúdo foi aquecido a 90° durante 2 horas, resfriado a 70°C e evacuado a 10 mmHg por 1 hora para resultar em um politioéter líquido amarelo fraco, (4025,84 g; rendimento: 100%); tendo um peso equivalente de 1702 e uma viscosidade de 54 poise (medida em uma temperatura de cerca de 25°C e uma pressão de cerca de 760 mmHg de acordo com ASTM D-2849 § 79-90 usando um viscosímetro Brookfield CAP 2000).

Exemplo 2: Síntese de politioéter protegido com isocianato

[113] Um frasco de quatro gargalos de 5 litros foi carregado com 1932.62 g (0,59 mol) de politioéter protegido com mercaptano do Exemplo 1, o frasco de reação foi evacuado a 1 mmHg por 0,5 hora e vácuo foi liberado sob nitrogênio, Rubinato 9433, 91210,44 g, 4,54 moles, diisocianato de

difenilmetano modificado (um produto da Huntsman International), foi adicionado e misturado por 15 minutos.

[114] Polycat 8 (0,94 g, 0,008 mol, N,N-dimetilciclohexilamina, um produto da Air Products) foi adicionado como um catalisador de base. Um exotermo brando desenvolvido e destacado a temperatura de reação a 37°C. Sem aquecimento externo, a agitação foi continuada a 37-39°C durante 0,75 hora. A mistura de reação foi aquecida a 39-50°C durante 2 horas. O equivalente em peso do mercaptano da mistura de reação foi 117,660 neste estágio. A mistura de reação foi evacuada a 46°C/10 mmHg durante 1 hora. Após liberação do vácuo sob nitrogênio, o cloreto de benzoila (1,26 g, 0,009 mole), um estabilizante, foi adicionado e agitado por 10 minutos. O produto de reação foi amarelo na cor, teve um equivalente em peso de NCO de 415 e uma viscosidade de 148 poise (medido em uma temperatura de cerca de 25°C e uma pressão de cerca de 760 mmHg de acordo com ASTM D-2849 § 79-90 usando um viscosímetro Brookfield CAP 2000).

Exemplo 3: Síntese de Politioéter protegido com amina

[115] Um frasco de 4 gargalos de 3 litros foi carregado com 1703,46 (1,47 moles) de Permapol® L-5534, um politioéter protegido com epóxi comercialmente disponível na PRC-DeSoto International, Inc., e 628,52 (2,94 moles) de Ethacure 300, um diamina da Huntsman Inc. O conteúdo foi misturado sob vácuo (10 mmHg) durante 0,25 horas. Polycat 8 (0,47 g, 0,0037 mole) foi adicionado e a mistura foi aquecida e a mistura foi aquecida a 84-92°C durante 10 horas. O produto foi marrom claro na cor e teve uma viscosidade de 6 poise (medido em uma temperatura de cerca de 25°C e uma pressão de cerca de 760 mmHg de acordo com ASTM D-2849 § 79-90 usando um viscosímetro

Brookfield CAP 2000).

Exemplo 4: Preparação da formulação selante pulverizável.

[116] Parte A da composição selante foi preparada por mistura de 300 gramas de politioéter protegido com isocianato do Exemplo 2 com 85 gramas de Caprolactona. Parte B da composição de selante foi preparada por mistura de 1991.6 gramas do politioéter protegido com amina do Exemplo 3 com 2,9 gramas de uma pasta de pigmento preto e 2,5 gramas de Silquest A-1100 ( $\gamma$ -aminopropiltriethoxysilano, comercialmente disponível na OSI Specialties).

[117] O selante foi feito para teste da mistura da Parte A e da Parte B em peso indicado acima ou pulverizado através de um misturador estático em 2 partes A para 1 parte B por volume. Um selante preparado a partir da composição acima apresentar o grupo de propriedades representadas na Tabela 1.

Tabela 1

Testado de acordo com os métodos em SAE AS5127/1 (exceto como observado)

| Propriedade                                          | Resultado     |
|------------------------------------------------------|---------------|
| Tempo de aplicação                                   | 10 minutos    |
| Tempo livre de vestígio                              | 40 minutos    |
| Padrão de cura                                       | < 1 hora      |
| Gravidade específica                                 | 1,21          |
| Dureza                                               | 80 Shore A    |
| Volume ótimo                                         | 16%           |
| Tensão & Alongamento                                 |               |
| Padrão de cura                                       | 589 psi 305%  |
| 7 dias a 140°F em JRF tipo I                         | 779 psi 277%  |
| 7 dias a 250°F                                       | 1203 psi 119% |
| 7 dias em 3% de NaCl                                 | 807 psi 342%  |
| Adesão a casca com cisalhamento por enrolamento      |               |
| Padrão de cura                                       | 590 psi       |
| 7 dias a 140°F em JRF tipo I                         | 367 psi       |
| 7 dias a 140°F em JRF, 1 dia a 120°F, 7 dias a 250°F | 923 psi       |
| 7 dias a 250°F                                       | 333 psi       |

[118] Apesar das configurações particulares desta invenção terem sido descritos acima para os propósitos ilustrativos, deverá ser aparente aos técnicos no assunto que numerosas variações dos detalhes da presente invenção podem ser feitos em fugir da invenção como definida nas reivindicações anexas.

### REIVINDICAÇÕES

1. Composição selante, compreendendo um politioéter, dita composição sendo caracterizada pelo fato de o politioéter compreender um politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou o produto de reação do poliuretano isocianato funcional de um politioéter tiol funcional e um composto isocianato funcional; e um politioéter amina/hidroxi funcional, sendo que a composição selante:

(a) contém compostos orgânicos voláteis de 0% de impureza a uma quantidade de impureza acidental;

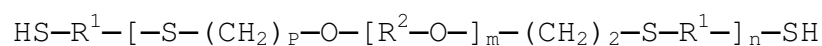
(b) é pulverizável para aderir a um substrato, em uma passagem única, e em um filme contínuo tendo uma espessura de 506  $\mu\text{m}$  a 3,048  $\mu\text{m}$  (20 a 120 milésimos); e

(c) é resistente a combustíveis, ou seja, a composição quando aplicada a um substrato e curada, provê um selante curado que tem um volume de intumescimento percentual não maior que 40% após a imersão por uma semana a 60°C (140°F) e pressão ambiente em jato de fluido de referência (JRF) tipo 1, de acordo com os métodos similares aqueles descritos em ASTM 0792 ou AMS 3269, e sendo que o politioéter compreende:

- um politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou poliuretano isocianato funcional sendo o produto de reação de um politioéter tiol funcional, e um composto isocianato funcional; e

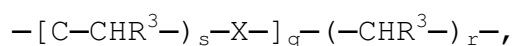
- um politioéter amina/hidroxi funcional.

2. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o politioéter tiol funcional ter a estrutura:



onde:

cada  $R^1$  denota, independentemente, um grupo n-alquilenos  $C_{2-10}$ , um grupo alquilenos  $C_{2-6}$  ramificado, um grupo alquilenoxi, um grupo cicloalquilenos  $C_{6-8}$ , um grupo alquilcicloalquilenos  $C_{6-10}$ , um grupo heterocíclico, ou



onde:

s é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 6;

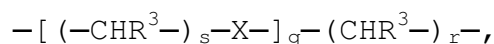
q é um número inteiro tendo um valor variando de 1 a 5;

r é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 10;

cada  $R^3$  é independentemente hidrogênio ou metil, e

cada X denota, independentemente O, S, ou  $-NHR-$ , onde R denota H ou metil;

cada  $R^2$  denota independente metileno, um grupo n-alquilenos  $C_{2-10}$ , um grupo alquilenos  $C_{2-6}$  ramificado, um grupo cicloalquilenos  $C_{6-8}$ , um alquilcicloalquilenos  $C_{6-14}$ ; um grupo heterocíclico, ou



Onde:

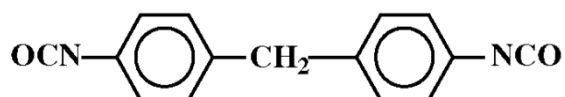
s, q, r, e X são como definidos acima;

m é um número racional tendo um valor variando de 0 a 50;

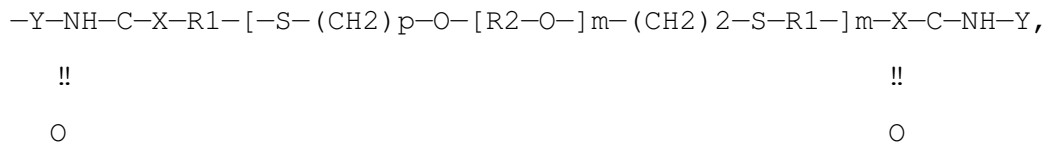
n é um número inteiro tendo um valor variando de 1 a 60; e

p é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 6.

3. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o composto isocianato funcional compreender:

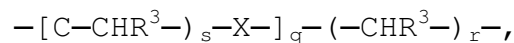


4. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano tem a estrutura:



onde:

cada  $R^1$  denota, independentemente, um grupo n-alquileno  $C_{2-10}$ , um grupo alquileno  $C_{2-6}$  ramificado, um grupo alquilenoxi, um grupo cicloalquileno  $C_{6-8}$ , um grupo alquilcicloalquileno  $C_{6-10}$ , um grupo heterocíclico, ou



onde:

s é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 6;

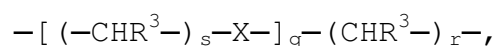
q é um número inteiro tendo um valor variando de 1 a 5;

r é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 10;

cada  $R^3$  é independentemente hidrogênio ou metil, e

cada X denota, independentemente O, S, ou  $-NHR-$ , onde R denota H ou metil;

cada  $R^2$  denota independente metileno, um grupo n-alquileno  $C_{2-10}$ , um grupo alquileno  $C_{2-6}$  ramificado, um grupo cicloalquileno  $C_{6-8}$ , um alquilcicloalquileno  $C_{6-14}$ ; um grupo heterocíclico, ou



Onde:

s, q, r, e X são como definidos acima;

m é um número racional tendo um valor variando de 0 a 50;

n é um número inteiro tendo um valor variando de 1 a 60;

p é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 6;

cada X é independentemente O ou S; e

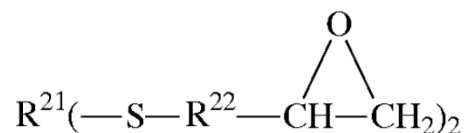
cada Y é independentemente uma porção contendo grupo isocianato.

5. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o politioéter-poliuretano

isocianato funcional, respectivamente, politioéter amina/hidroxi funcional ter uma viscosidade em 100% de sólidos, e/ou politioéter amina/hidroxi funcional ter uma viscosidade, em 100% de sólidos, de não mais que 400, respectivamente, 50 poise, em uma temperatura de 25°C e uma pressão de 760 mmHg determinada de acordo com ASTM D-2849 §79-90 usando um viscosímetro Brookfield CAP 2000.

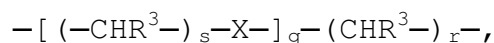
6. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o politioéter amina/hidroxi funcional ser o produto de reação de politioéter epóxi funcional e uma poliamina.

7. Composição selante, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o politioéter epóxi funcional ter a estrutura:



onde:

$R^{21}$  denota um grupo n-alquilenos  $C_{2-10}$ ; um grupo alquilenos  $C_{2-10}$  ramificado; um grupo alquilenoxi; um grupo cicloalquilenos  $C_{6-8}$ ; um grupo alquilcicloalquilenos  $C_{6-10}$ ; um grupo heterocíclico; ou

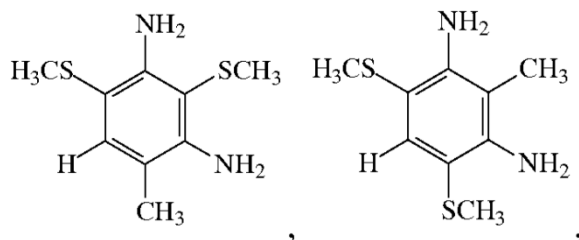


onde:

s é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 6, q é um número inteiro tendo um valor variando de 1 a 6, r é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 10,  $R^3$  é hidrogênio ou metil, e X denota O, S, ou  $-\text{NR}_2-$ , onde R denota um grupo alquila; e

Cada  $R^{22}$  é um grupo de ligação divalente e/ou a poliamina

compreende:



ou uma mistura dos mesmos.

8. Composição selante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano e o politioéter protegido por amina/hidroxi estão presentes em quantidades tais que a proporção de moles de politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano para politioéter protegido por amina/hidroxi é maior que 2:1.

9. Composição multi-componente, caracterizada pelo fato de compreender:

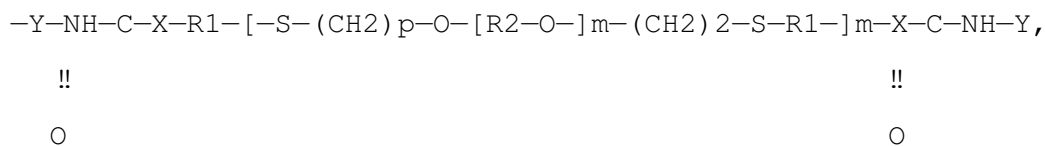
(a) um primeiro componente compreendendo um politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano isocianato funcional, sendo o produto de reação de um politioéter tio funcional e um composto isocianato funcional; e

(b) um segundo componente compreendendo um politioéter amina/hidroxi funcional.

10. Composição multi-componente, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de a composição quando depositada sob um substrato e curada prover um selante aeroespacial resistente ao combustível.

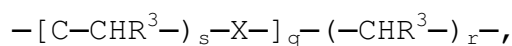
11. Composição multi-componente, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano ter a

estrutura:



onde:

cada  $R^1$  denota, independentemente, um grupo n-alquilenos  $C_{2-10}$ , um grupo alquilenos  $C_{2-6}$  ramificado, um grupo alquilenoxi, um grupo cicloalquilenos  $C_{6-8}$ , um grupo alquilcicloalquilenos  $C_{6-10}$ , um grupo heterocíclico, ou



onde:

s é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 6;

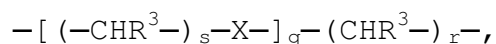
q é um número inteiro tendo um valor variando de 1 a 5;

r é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 10;

cada  $R^3$  é independentemente hidrogênio ou metil, e

cada X denota, independentemente O, S, ou  $-NHR-$ , onde R denota H ou metil;

cada  $R^2$  denota independente metileno, um grupo n-alquilenos  $C_{2-10}$ , um grupo alquilenos  $C_{2-6}$  ramificado, um grupo cicloalquilenos  $C_{6-8}$ , um alquilcicloalquilenos  $C_{6-14}$ ; um grupo heterocíclico, ou



onde:

s, q, r, e X são como definidos acima;

m é um número racional tendo um valor variando de 0 a 50;

n é um número inteiro tendo um valor variando de 1 a 60;

p é um número inteiro tendo um valor variando de 2 a 6;

cada X é independentemente O ou S; e

cada Y é independentemente uma porção contendo grupo isocianato.

12. Composição multi-componente, de acordo com a

reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano ter uma viscosidade, em 100% de sólidos, de não mais que 400 poise em uma temperatura de 25°C e uma pressão de 760 mmHg determinado de acordo com ASTM D-2849 §79-90 usando um viscosímetro Brookfield CAP 2000.

13. Composição multi-componente, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de politioéter-poliuretano amina/hidroxi funcional ter uma viscosidade, em 100% de sólidos, de não mais que 50 poise com medido em uma temperatura de 25°C e uma pressão de 760 mmHg determinado de acordo com ASTM D-2849 §79-90 usando um viscosímetro Brookfield CAP 2000.

14. Composição multi-componente, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o primeiro componente e o segundo componente serem combinados de modo que o politioéter-poliuretano isocianato funcional e/ou politiouretano e o politioéter protegido com amina/hidroxi serem combinados em quantidades tais que as proporções de moles do politioéter-poliuretano isocianato funcional para o politioéter protegido com amina/hidroxi sejam maiores que 2:1.

15. Veículo aeroespacial, caracterizado pelo fato de compreender uma abertura pelo menos parcialmente selada com um selante depositado a partir da composição selante conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 9.