

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 331**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2016 E 19154237 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2020 EP 3495432**

54 Título: **Composiciones de imprimación de silano parcialmente reaccionado**

30 Prioridad:

06.03.2015 US 201514640044

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

20.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PATHAK, SRIKANT;
ZHENG, CHU RAN y
VIRNELSON, BRUCE**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 820 331 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 de imprimación de silano parcialmente reaccionado

5 Campo

La presente descripción se refiere a composiciones de imprimación de silano parcialmente reaccionado, al uso de las composiciones de imprimación de silano parcialmente reaccionado como recubrimientos promotores de la adhesión, y a métodos para usar las composiciones y recubrimientos de imprimación de silano parcialmente reaccionado.

10

Antecedentes

La adhesión superficial de los selladores aeroespaciales sigue siendo un desafío. Un sellador aeroespacial debe cumplir con los exigentes requisitos de rendimiento, incluida la adhesión después de la exposición a una amplia gama de disolventes, incluidos el combustible de aviación, aceite, sal y agua en condiciones térmicas y ambientales severas. También es deseable que un sellador aeroespacial cumpla estos requisitos de rendimiento cuando se aplica a una amplia gama de superficies, incluidos metales, compuestos y recubrimientos de grado aeroespacial.

15

20

La adhesión de las composiciones sellantes aeroespaciales puede mejorarse añadiendo promotores de adhesión a la composición como componentes no reactivos o reactivos o al tratar previamente una superficie con una composición que contiene promotores de adhesión. Aunque estos enfoques pueden mejorar la adhesión en seco de un sellador a ciertas superficies, los métodos generalmente no son aplicables para su uso con todas las superficies y, a menudo, no proporcionan la adhesión deseada después de la inmersión en disolvente, particularmente la inmersión en combustible de aviación.

25

Se desean composiciones y métodos para mejorar la adhesión superficial de selladores aeroespaciales a una amplia variedad de superficies y que cumplan con los requisitos de rendimiento de la industria aeroespacial.

30

Resumen

Las composiciones que contienen silanos parcialmente reaccionados pueden usarse como recubrimientos de imprimación para mejorar la adhesión superficial de los selladores aeroespaciales.

35

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan composiciones que comprenden alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden (i) un alcoxisilano con funcionalidad amino; (ii) un alcoxisilano organofuncional, en donde el grupo orgánico es reactivo con un grupo tiol; y (iii) agua; y un alcohol.

40

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan métodos para preparar una composición de alcoxisilano organofuncional reaccionada, que comprende combinar un alcoxisilano con con funcionalidad amino; un alcoxisilano organofuncional en donde el grupo orgánico es reactivo con un grupo tiol; un alcohol y agua, en donde la relación molar de agua a grupos alcoxi es de 0,9 a 1,1; y calentar la mezcla a una temperatura de 60 °C a 85 °C de 40 minutos a 80 minutos para proporcionar una composición que comprende un alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado.

45

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan métodos para preparar una composición de alcoxisilano con funcionalidad epoxi parcialmente reaccionado, que comprende hacer reaccionar un alcoxisilano con funcionalidad amino; un alcoxisilano con funcionalidad epoxi; un alcohol y agua.

50

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan recubrimientos multicapas, que comprenden un primer recubrimiento que comprende la composición de la reivindicación 1; y un segundo recubrimiento suprayacente al primer recubrimiento, en donde el segundo recubrimiento se prepara a partir de una composición que comprende grupos tiol reactivos y grupos alqueno reactivos.

55

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan métodos para sellar una superficie que comprende proporcionar una superficie; aplicar la composición de la reivindicación 1 a la superficie; secar la composición para proporcionar un recubrimiento de imprimación seco; aplicar una composición sellante no curada sobre el recubrimiento de imprimación seco, en donde la composición sellante no curada comprende grupos tiol reactivos y grupos alqueno reactivos; y curar la composición sellante no curada para proporcionar una superficie sellada.

60

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra el espectro infrarrojo de transformada de Fourier (FT1R) de alcoxisilanos sin reaccionar y alcoxisilanos parcialmente reaccionados proporcionados por la presente descripción.

65

La Figura 2 muestra un modelo de unión para una composición de alcoxisilano parcialmente reaccionado que incluye alcoxisilanos con funcionalidad amino y alcoxisilanos organofuncionales.

La Figura 3 muestra un modelo de unión para una composición de alcoxisilano parcialmente reaccionado que incluye alcoxisilanos con funcionalidad amino, diamina alcoxisilanos y alcoxisilanos organofuncionales.

5 La Figura 4A y la Figura 4B muestran la resistencia al desprendimiento y el % de cohesión de los selladores curados aplicados a diversas superficies de sustrato que tienen una composición de imprimación de silano parcialmente reaccionado proporcionada por la presente descripción.

10 La Figura 5A y la Figura 5B muestran la resistencia al desprendimiento y el % de cohesión de los selladores curados aplicados a varias superficies de sustrato que tienen una composición de imprimación de silano parcialmente reaccionado proporcionada por la presente descripción después de la exposición a JRF Tipo 1/3 % NaCl 50/50 durante siete (7) días a 140 °F.

15 La Figura 6 muestra la resistencia al desprendimiento y el % de cohesión de los selladores curados aplicados a varias superficies de sustrato que tienen una composición de imprimación de silano parcialmente reaccionado proporcionada por la presente descripción después de la exposición a JRF Tipo 1 durante siete (7) días a 140 °F.

20 La Figura 7 muestra la resistencia al desprendimiento y el % de cohesión de los selladores curados aplicados a varias superficies de sustrato que tienen una composición de imprimación de silano parcialmente reaccionado proporcionada por la presente descripción después de la exposición a NaCl al 3 % durante siete (7) días a 140 °F.

Ahora se hace referencia a ciertas realizaciones de composiciones y métodos.

Las realizaciones descritas no pretenden limitar las reivindicaciones. Por el contrario, las reivindicaciones están destinadas a cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

25 Descripción detallada

30 Para los propósitos de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que las realizaciones proporcionadas por la presente descripción pueden asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto donde se especifique expresamente lo contrario. Además, aparte de en cualquier ejemplo operativo, o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes utilizados en la descripción y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas a obtener por la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos informados y aplicando técnicas de redondeo habituales.

40 A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que se exponen, el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

45 Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente descripción pretende incluir todos los sub-intervalos incluidos en la misma. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los sub-intervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, o sea, tener un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o menor que 10.

50 Un guión que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de unión para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, -CONH2 se une a través del átomo de carbono.

"Alcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo hidrocarburo saturado, acíclico, de cadena lineal o ramificada que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C1-18) de 1 a 14 átomos de carbono (C1-14), de 1 a 6 átomos de carbono (C1-6), de 1 a 4 átomos de carbono (C1-4), o de 1 a 3 átomos de hidrocarburos (C1-3). Se apreciará que un alcanodiilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. Un alcanodiilo puede ser alcanodiilo de C2-14, alcanodiilo de C2-10, alcanodiilo de C2-8, alcanodiilo de C2-6, alcanodiilo de C2-4, o alcanodiilo de C2-3. Los ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metano-diilo (-CH2-), etano-1,2-diilo (-CH2CH2-), propano-1,3-diilo e iso-propano-1,2-diilo (p. ej., -CH2CH2CH2- y -CH(CH3)CH2-), butano-1,4-diilo (-CH2CH2CH2CH2-), pentano-1,5-diilo (-CH2CH2CH2CH2CH2-), hexano-1,6-diilo (-CH2CH2CH2CH2CH2CH2-), heptano-1,7-diilo, octano-1,8-diilo, nonano-1,9-diilo, decano-1,10-diilo, dodecano-1,12-diilo y similares. "Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en la presente descripción. Cada grupo(s) cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo puede ser de C3-6, C5-6, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. Cada grupo alquilo y/o alcanodiilo puede ser C1-6, C1-4, C1-3, o metilo, metandiilo, etilo o etano-1,2-diilo. Un grupo alcanocicloalcano puede ser alcanocicloalcano de C4-18, alcanocicloalcano de C4-16, alcanocicloalcano de C4-12, alcanocicloalcano de C4-8, alcanocicloalcano de C6-12, alcanocicloalcano de C6-10 o alcanocicloalcano de C6-9. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y

ciclohexilmetano.

"Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. Un grupo alcanocicloalcanodiilo puede ser alcanocicloalcanodiilo de C4-18, alcanocicloalcanodiilo de C4-16, alcanocicloalcanodiilo de C4-12, alcanocicloalcanodiilo de C4-8, alcanocicloalcanodiilo de C6-12, alcanocicloalcanodiilo de C6-10 o alcanocicloalcanodiilo de C6-9. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.

"Alquenilo" se refiere al grupo $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Un compuesto terminado en alquenilo se refiere a un compuesto que tiene uno o más grupos alquenilo. Un compuesto terminado en alquenilo puede comprender un compuesto de la fórmula:



en donde:

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

cada R^4 se selecciona independientemente de hidrógeno y metilo;

cada X se selecciona independientemente de -O-, -S- y -NR- en donde R se selecciona de hidrógeno y metilo;

p es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10.

Un compuesto terminado en alquenilo puede tener dos, tres o cuatro grupos alquenilo terminales. Un compuesto terminado en alquenilo puede comprender una mezcla de compuestos terminados en alquenilo. Un compuesto terminado en alquenilo puede comprender poliviniléter, un compuesto de polialilo o una combinación de los mismos. Un compuesto terminado en alquenilo puede comprender poliviniléter, o un divinil éter. Un compuesto terminado en alquenilo puede comprender un compuesto de polialilo, o un compuesto de trialilo, o trialil cianurato, trialil isocianurato, o una combinación de los mismos. Un compuesto terminado en alquenilo puede incluir un divinil éter y un agente de trifuncionalización terminado en alquenilo.

"Alcoxi" se refiere a un grupo -OR donde R es un resto orgánico tal como alquilo de C1-4 o metilo, etilo, propilo, n-butilo o isobutilo.

"Alquilo" se refiere a un monorradiado de un grupo hidrocarburo saturado, acíclico de cadena lineal o ramificada que tiene, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono, o de 1 a 3 átomos de carbono. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. Un grupo alquilo puede ser alquilo de C1-6, alquilo de C1-4, o alquilo de C1-3. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo y similares. Un grupo alquilo es alquilo de C1-6, alquilo de C1-4, o alquilo de C1-3. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene al menos tres átomos de carbono.

"Alcoxilano con funcionalidad amino" se refiere a un alcoxilano que tiene un grupo amino primario de un grupo amino secundario. Los ejemplos de alcoxilanos con funcionalidad amino están representados por el compuesto de Fórmula (2) y Fórmula (3).

"Cicloalcanodiilo" se refiere a un grupo hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado diádico. Un grupo cicloalcanodiilo es cicloalcanodiilo de C3-12, cicloalcanodiilo de C3-8, cicloalcanodiilo de C3-6 o cicloalcanodiilo de C5-6. Los ejemplos de grupos cicloalcanodiilo incluyen ciclohexano-1,4-diilo, ciclohexano-1,3-diilo y ciclohexano-1,2-diilo.

Como se usa en la presente descripción, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros, que pueden estar curados o no curados. A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número para materiales poliméricos indicados como " M_n " tal como se determina, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel usando un estándar de poliestireno de una manera reconocida en la técnica. A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número para los materiales poliméricos indicados como " M_n " como se puede determinar, por ejemplo, por cromatografía de permeación en gel usando un estándar de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

"Prepolímeros" se refiere a los polímeros antes del curado. En general, los prepolímeros proporcionados por la presente descripción son líquidos a temperatura ambiente. "Aduetos" se refiere a prepolímeros que están funcionalizados con un grupo terminal reactivo; sin embargo, los prepolímeros también pueden contener grupos funcionales terminales. Por lo tanto, los términos prepolímero y aducto se usan indistintamente. El término aducto se usa a menudo para referirse a un

prepolímero que es un intermedio en una secuencia de reacción usada para preparar un prepolímero.

5 "Agente de curado" se refiere a un compuesto que tiene grupos reactivos que son reactivos con los grupos reactivos de un prepolímero con el que se usa para formar un polímero reticulado curado. Un agente de curado puede incluir monómeros, extendedores de cadena y reticuladores. En general, un agente de curado se caracteriza por un bajo peso molecular, que es menor que el peso molecular del prepolímero con el que se usa. Un agente de curado y el prepolímero se usan en una relación equivalente uno a uno.

10 El término "silano" se usa para representar silanos, silanoles, siloxanos, polisiloxanos y sus productos de reacción y/o derivados, que a menudo son mezclas de "silanos". El término "condensar" en el sentido de esta solicitud de patente se refiere a todas las formas de reticulación, reticulación adicional y reacciones químicas adicionales de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos. Aquí generalmente se supone la adición en forma de un silano, donde el al menos un silano añadido a menudo se hidroliza al menos parcialmente, generalmente formando al menos un silanol en el contacto inicial con agua o humedad, formándose al menos un siloxano a partir del silanol y posteriormente opcionalmente también se forma al menos un polisiloxano (posiblemente).

15 El término "recubrimiento" en la presente descripción incluye el curado parcial o incompleto y el curado sustancialmente completo. La condensación resultante en el curado tendrá lugar en condiciones de temperatura ambiente y puede acelerarse mediante la aplicación de calor y/o vacío.

20 "Silano parcialmente reaccionado" o "alcoxisilano parcialmente reaccionado" se refiere al producto de reacción de uno o más alcoxisilanos y agua. Un alcoxisilano parcialmente reaccionado puede incluir alcoxisilanos parcialmente hidrolizados, alcoxisilanos totalmente hidrolizados, alcoxisilanos parcialmente condensados, alcoxisilanos completamente condensados, alcoxisilanos sin reaccionar, alcoxisilanos transesterificados y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Un alcoxisilano parcialmente reaccionado es estable en una solución alcohólica diluida. Un alcoxisilano parcialmente reaccionado se distingue de un gel.

25 Un mono(alcoxisilano) organofuncional se refiere a un alcoxisilano que tiene un grupo alcoxisilano, un bis(alcoxisilano) organofuncional se refiere a un alcoxisilano que tiene dos grupos alcoxisilano, y un tris(alcoxisilano) organofuncional se refiere a un alcoxisilano que tiene tres alcoxisilano grupos. Un grupo organofuncional puede ser un grupo alqueno, un acrilato, un metacrilato o un grupo epoxi. Un grupo organofuncional puede ser reactivo con un grupo tiol o reactivo con un grupo alqueno. En general, un alcoxisilano organofuncional no incluye grupos funcionales de amina primaria o secundaria. Tales alcoxisilanos están incluidos dentro del alcance de los alcoxisilanos con funcionalidad amino.

30 Un alcoxisilano se refiere a silanos que tienen un grupo alcoxi, dos grupos alcoxi y tres grupos alcoxi. De manera similar, un alcoxisilano se refiere a un compuesto que tiene al menos un grupo alcoxisilano en el que el grupo alcoxisilano puede tener uno, dos o tres grupos alcoxi.

35 Ahora se hace referencia en detalle a ciertas realizaciones de compuestos, composiciones y métodos. Las realizaciones descritas no pretenden limitar las reivindicaciones. Por el contrario, las reivindicaciones están destinadas a cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

40 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción incluyen alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados.

45 Las composiciones pueden incluir un alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado o una mezcla de alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados.

50 Aunque no se conoce la estructura química exacta de una composición de silano parcialmente reaccionado, al menos en parte en función de los atributos de rendimiento, se cree que los silanos parcialmente reaccionados comprenden una mezcla de monómeros de alcoxisilano, monómeros de alcoxisilano parcial o totalmente hidrolizados y productos de condensación de menor peso molecular de los anteriores. Los productos de condensación tienen un peso molecular suficientemente bajo que las especies permanecen suspendidas en un disolvente alcohólico indefinidamente y cuando se aplican a una superficie forman una película delgada, homogénea de menos de 250 nm de grosor. Cuando se aplica a una superficie, la composición de silanos parcialmente reaccionados puede reaccionar adicionalmente durante el secado y/o después del secado. Una reacción adicional del alcoxisilano parcialmente reaccionado puede formar una red en el plano que mejora la capacidad de adherencia del recubrimiento delgado. Se cree que los grupos hidroxilo sin reaccionar y los grupos siloxano reaccionaron con átomos de oxígeno en la superficie y metales para proporcionar capacidad de adherencia. Los grupos organofuncionales no reaccionados permanecen disponibles para la reacción con grupos funcionales reactivos de un recubrimiento o sellador suprayacente.

55 Los promotores de adhesión que se añaden a las composiciones de recubrimiento o sellantes para mejorar la capacidad de adherencia deben migrar a una superficie y reaccionar con los grupos superficiales. La migración y la reacción de los promotores de adhesión se acumulan con el tiempo y, por lo tanto, requieren tiempos de curado más largos. Por el contrario, los recubrimientos de imprimación proporcionados por la presente descripción pueden reaccionar directamente con una superficie después de la aplicación para proporcionar una buena capacidad de adherencia. Cuando se usan

disolventes alcohólicos, el secado y el establecimiento de la capacidad de adherencia pueden ocurrir en menos de una hora, momento en el cual se puede aplicar un recubrimiento o sellador suprayacente.

5 La estructura química de los silanos parcialmente reaccionados en solución puede ser difícil de determinar usando técnicas analíticas, al menos en parte porque el contenido de sólidos es bajo, pero también porque concentrar o cambiar el ambiente puede alterar el equilibrio entre los alcoxisilanos no hidrolizados y/o no condensados, los alcoxisilanos hidrolizados y/o condensados, los alcoxisilanos parcialmente hidrolizados y/o parcialmente condensados y agua en la solución alcohólica. Aunque una película delgada y seca preparada a partir de la composición de alcoxisilano parcialmente reaccionado puede caracterizarse espectroscópicamente, al menos debido a que puede producirse más hidrólisis y/o
10 condensación después de la aplicación, las características de una película seca pueden no ser representativas de los alcoxisilanos parcialmente reaccionados en solución.

15 La Figura 1 muestra los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de una película delgada seca formada a partir de una solución de los componentes sin reaccionar (línea continua) y para una película delgada seca formada a partir de una composición de alcoxisilano parcialmente reaccionado (líneas discontinuas). Las bandas infrarrojas en el intervalo de 1120 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} se atribuyen a enlaces -Si-O-Si-, los que han demostrado que aumentan su intensidad en el alcoxisilano parcialmente reaccionado, lo que indica que los alcoxisilanos están al menos parcialmente condensados.

20 Una composición puede contener de 5 % en peso a 30 % en peso de alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados, de 10 % en peso a 25 % en peso de alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados, o de 10 % en peso a 20 % en peso de alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados. El % en peso se basa en el peso total de la composición y también se menciona como el contenido de sólidos de una composición. Los alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados en la composición incluyen alcoxisilanos organofuncionales no hidrolizados, alcoxisilanos organofuncionales hidrolizados y alcoxisilanos organofuncionales condensados, donde los alcoxisilanos organofuncionales condensados pueden estar parcial y/o totalmente condensados y representan un intervalo de pesos moleculares.
25

Una composición puede tener una viscosidad inferior a 100 cps medida mediante el uso de un viscosímetro CAP 2000 (placa paralela) a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una velocidad de cizallamiento de 50 rpm.

30 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden exhibir una densidad teórica de 0,7 g/cc a 0,9 g/cc, de 0,72 g/cc a 0,88 g/cc, de 0,74 g/cc a 0,86 g/cc, de 0,76 g/cc a 0,84 g/cc, de 0,78 g/cc a 0,81 g/cc, o 0,79 g/cc.

Las composiciones pueden ser visualmente claras y no turbias.

35 Las composiciones pueden ser estables al almacenamiento a temperatura ambiente durante al menos 2 meses, al menos 3 meses, al menos 4 meses o al menos 6 meses. La estabilidad durante el almacenamiento significa que la composición permanece clara, exhibe una viscosidad inferior a 100 centipoises y es capaz de usarse para su propósito previsto.

40 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden incluir un alcoxisilano con funcionalidad amino parcialmente reaccionado y un alcoxisilano organofuncional que tiene un grupo orgánico reactivo. El grupo organofuncional puede seleccionarse, por ejemplo, de un grupo epoxi, un grupo alquénilo, un grupo metacrilato y un grupo acrilato. El grupo organofuncional puede seleccionarse para reaccionar con un grupo funcional reactivo de un recubrimiento o sellador suprayacente. Por ejemplo, cuando un recubrimiento suprayacente se basa en la química del tiol-eno, el grupo organofuncional puede seleccionarse para reaccionar con el grupo tiol o con el grupo alquénilo. Un grupo organofuncional puede seleccionarse para reaccionar con un grupo funcional del recubrimiento suprayacente que participa en la reacción de curado. Los precursores o prepolímeros del recubrimiento suprayacente pueden contener grupos funcionales reactivos que no participan en la reacción de curado. Estos grupos pueden ser grupos terminales o grupos pendientes. En tales realizaciones, puede seleccionarse un grupo organofuncional para reaccionar con los grupos funcionales que no participan en la reacción de curado del recubrimiento. Los alcoxisilanos parcialmente reaccionados
50 pueden incluir una combinación de alcoxisilanos monoméricos parcialmente hidrolizados, alcoxisilanos parcialmente condensados, alcoxisilanos completamente hidrolizados y/o alcoxisilanos completamente condensados. Un alcoxisilano parcialmente hidrolizado se refiere a un alcoxisilano en el que al menos uno de los grupos alcoxi se ha hidrolizado para proporcionar un grupo hidroxilo. Un alcoxisilano parcialmente condensado se refiere a un alcoxisilano que ha sido hidrolizado y posteriormente reaccionado con un grupo hidroxilo de otro alcoxisilano parcial o totalmente hidrolizado para formar un enlace -Si-O-Si-. Un alcoxisilano parcialmente condensado contendrá al menos un grupo alcoxi y/o hidroxilo sin reaccionar.
55

Además, también es posible que ocurra una reacción de transesterificación hasta cierto punto entre el disolvente alcohólico y los alcoxisilanos. Por ejemplo, los grupos etilo de un trietoxisilano pueden reemplazarse con grupos propilo para formar (dietoxi)propoxisilanos, (etoxi)dipropoxisilanos y/o tripropoxisilanos.
60

Las composiciones también pueden contener alcoxisilanos completamente hidrolizados y/o completamente condensados. Un alcoxisilano completamente hidrolizado se refiere a un alcoxisilano en el que todos los grupos alcoxi se hidrolizan para proporcionar grupos hidroxilo. Un alcoxisilano completamente condensado se refiere a un alcoxisilano que ha sido hidrolizado y posteriormente reaccionado con grupos hidroxilo de otro alcoxisilano parcial o totalmente hidrolizado de manera que el grupo silano está unido a otros tres grupos silano mediante un enlace -Si-O-Si-.
65

- 5 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción incluyen un alcoxisilano con funcionalidad amino y un alcoxisilano organofuncional, donde el grupo organofuncional es reactivo con grupos tiol. Los ejemplos de grupos reactivos con grupos tiol incluyen grupos epoxi, grupos alqueniolo, grupos metacrilato y grupos acrilato. Por lo tanto, un alcoxisilano organofuncional puede seleccionarse de un alcoxisilano con funcionalidad epoxi, un alcoxisilano con funcionalidad alqueniolo, un alcoxisilano con funcionalidad metacrilato, un alcoxisilano con funcionalidad acrilato y una combinación de cualquiera de los anteriores.
- 10 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción incluyen grupos reactivos que son reactivos con los grupos tiol. Los grupos reactivos reactivos con los grupos tiol pueden reaccionar, por ejemplo, con los grupos tiol reactivos de un prepolímero u otro componente de las composiciones sellantes o de recubrimiento suprayacentes.
- 15 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden consistir esencialmente en un alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado, alcohol y agua.
- 20 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden usarse como recubrimientos de imprimación para mejorar la adhesión de una superficie subyacente a un recubrimiento suprayacente. Los recubrimientos de imprimación proporcionados por la presente descripción son particularmente útiles para mejorar la adhesión de un recubrimiento a base de tiol-eno a una superficie subyacente. Un recubrimiento a base de tiol-eno se refiere a un recubrimiento formado por la reacción de compuestos con función tiol y compuestos con funcionalidad alqueniolo. Por ejemplo, el recubrimiento puede formarse a partir de la reacción de un prepolímero que contiene azufre con funcionalidad tiol y un agente de curado con funcionalidad alqueniolo, o de la reacción de un prepolímero con funcionalidad alqueniolo y un agente de curado con funcionalidad tiol. Un recubrimiento a base de tiol-eno puede curarse tras la exposición a radiación actínica como, por ejemplo, radiación ultravioleta (UV).
- 25 Los ejemplos de recubrimientos curables por UV basados en la química del tiol-eno se proporcionan en la patente de Estados Unidos n.º 7 438 974, publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2014/0186543, publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0345372, publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0284359, publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0344287, publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2012/0040104, publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2014/0040103 y publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2015/0086726.
- 30 Como se usa en la presente descripción, el término recubrimiento puede usarse ampliamente para incluir, por ejemplo, películas, recubrimientos y selladores.
- 35 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción contienen alcoxisilanos parcialmente reaccionados en alcohol y agua. Una composición puede contener de 5 % en peso a 25 % en peso de alcoxisilanos, de 10 % en peso a 20 % en peso, de 12,5 % en peso a 17,5 % en peso, o 15 % en peso de los alcoxisilanos, donde el % en peso se basa en el peso total de la composición. Las composiciones se caracterizan por una viscosidad inferior a 100 cps.
- 40 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden contener de 70 % en peso a 90 % en peso de alcohol, de 72 % en peso a 88 % en peso, o de 75 % en peso a 85 % en peso de alcohol.
- 45 Además de un alcohol tal como propanol, las composiciones proporcionadas por la presente descripción incluyen agua. El agua se añade a una composición antes de la reacción. En general, después de la reacción para formar los alcoxisilanos parcialmente reaccionados, la cantidad de agua en la composición es de 5 % a 20 %, tal como de 10 % a 15 %, menos que la cantidad inicial de agua en la composición sin reaccionar. Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden contener alcoxisilanos parcialmente reaccionados que incluyen de 0,5 % en peso a 10 % en peso de agua, 1 % en peso a 7 % en peso, 1,5 % en peso a 5 % en peso, o 2 % en peso a 3 % en peso de agua.
- 50 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden incluir agua. Una composición puede comprender de 0,9 a 1,1 equivalentes de agua a grupos alcoxi, de 0,95 a 1,05 equivalentes, o 1 equivalente, donde el número de grupos alcoxi es el número de grupos alcoxi antes de la condensación.
- 55 El uso de alcohol como un disolvente portador y el bajo contenido de sólidos de la composición pueden ser importantes para mantener el equilibrio del alcoxisilano parcialmente reaccionado y, por lo tanto, aumentar la vida útil. El disolvente alcohólico, después de la aplicación a una superficie, también puede secarse rápidamente a temperatura y humedad ambiente, tal como a temperatura ambiente. Para una aplicación práctica, también es importante que la película se aplique con un grosor homogéneo de manera que las propiedades adhesivas sean consistentes en la superficie de una pieza. Las regiones gruesas y delgadas podrían conducir a una capacidad de adherencia variable a través de una superficie.
- 60 Se cree que el equilibrio del contenido de sólidos de la composición y la naturaleza química de la composición de alcoxisilano parcialmente reaccionado contribuyen a la homogeneidad de la película superficial seca. Además, también se cree que el tiempo de secado de la película delgada aplicada puede afectar la capacidad de adherencia del recubrimiento de imprimación. Por ejemplo, se cree que cierta migración del alcoxisilano parcialmente reaccionado sobre una superficie facilita la reacción de los alcoxisilanos parcialmente reaccionados con grupos funcionales superficiales y, por lo tanto, mejora la capacidad de adherencia. Se cree que el secado rápido puede inhibir el desarrollo de la capacidad
- 65

de adherencia total y que los tiempos de secado prolongados pueden no tener efecto o pueden facilitar la formación de geles de alcoxisilano condensados en el plano y películas no homogéneas en contraste para facilitar la reacción con grupos reactivos de superficie.

5 En general, la capacidad de adherencia del recubrimiento de imprimación se mejora mediante el uso de alcoxisilanos terminados en amina. Se cree que los grupos amina, en proximidad a los grupos organofuncionales reactivos, catalizan parcialmente la reacción de los grupos organofuncionales con los grupos funcionales de un recubrimiento suprayacente. Además, en general, la capacidad de adherencia del recubrimiento de imprimación mejora con la adición de alcoxisilanos dipodales. Se cree que los alcoxisilanos dipodales crean redes reticuladas de alcoxisilanos condensados.

10 Los ejemplos de posibles disposiciones de unión se muestran en la Figura 2 y la Figura 3 donde, por ejemplo, R¹ puede ser metilo o etilo, y R² es un grupo organofuncional tal como alqueno, epoxi, acrilato, metacrilato u otro grupo reactivo. Además, aunque no se muestra, se cree que cuando se aplica a una superficie, la composición de alcoxisilano parcialmente reaccionado forma una película delgada caracterizada por una red tridimensional.

15 A este respecto, también debe apreciarse que las composiciones parcialmente reaccionadas proporcionadas por la presente descripción se han desarrollado para aplicarse frotándolas con un aplicador saturado con la composición.

20 La composición de imprimación aplicada puede no curarse durante el curado del sellador o recubrimiento suprayacente. Las reacciones entre grupos organofuncionales en la superficie del recubrimiento de imprimación reaccionan con los grupos funcionales del recubrimiento mientras se cura el recubrimiento, pero no se cree que se produzca una mayor hidrólisis y/o condensación de la película delgada de alcoxisilano parcialmente reaccionado mientras se cura el recubrimiento.

25 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden prepararse haciendo reaccionar un alcoxisilano con funcionalidad amino, un alcoxisilano organofuncional o una mezcla de alcoxisilanos organofuncionales en presencia de agua a temperatura elevada para reaccionar parcialmente los alcoxisilanos organofuncionales.

30 Un alcoxisilano organofuncional puede ser un mono(alcoxisilano) organofuncional, lo que significa que el compuesto tiene un solo grupo alcoxisilano, o un dialcoxisilano organofuncional, lo que significa que el compuesto tiene dos grupos alcoxisilano, o una combinación de mono(alcoxisilano) organofuncional y un bis(alcoxisilano) organofuncional. Un alcoxisilano organofuncional puede ser un polialcoxisilano que incluye tres o más grupos alcoxisilano, tales como de 3 a 6 grupos alcoxisilano.

35 Un alcoxisilano con funcionalidad amino y/o un alcoxisilano organofuncional puede ser un (monoalcoxi)silano, un (dialcoxi)silano, un (trialcoxi)silano o una combinación de cualquiera de los anteriores. Durante la reacción, se cree que los alcoxisilanos se hidrolizan y/o condensan al menos parcialmente.

40 Un alcoxisilano organofuncional puede tener la estructura de Fórmula (1):



en donde,

45 cada R⁴ se selecciona independientemente de alquilo de C₁₋₃;

cada R⁵ se selecciona independientemente de alcanodilo de C₁₋₆ y un enlace; y

50 cada R⁶ comprende un grupo funcional reactivo terminal.

En los alcoxisilanos de Fórmula (1), el grupo funcional reactivo puede ser reactivo con un grupo reactivo de un componente de un recubrimiento suprayacente. En los alcoxisilanos de Fórmula (1), el grupo funcional reactivo puede seleccionarse de una amina primaria, un alqueno, un acrilato, un metacrilato o un epoxi. En los alcoxisilanos de Fórmula (1), R⁶ puede seleccionarse de -CH=CH₂, -O-C(=O)-CH=CH₂, -O-C(=O)-C(-CH₃)=CH₂, o -CH(-O-CH₂-).

55 En los alcoxisilanos de Fórmula (1), cada R⁴ puede seleccionarse independientemente de metilo, etilo y propilo.

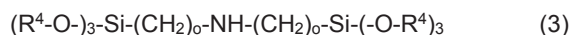
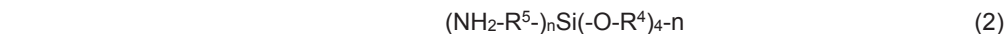
60 En los alcoxisilanos organofuncionales de Fórmula (1), R¹ puede comprender un grupo terminal reactivo. El grupo terminal reactivo puede seleccionarse para reaccionar con los grupos funcionales reactivos de una composición sellante o de recubrimiento. Por ejemplo, en realizaciones en las que una composición sirve como una capa de adhesión subyacente a un sellador basado en la química del tiol-eno, un alcoxisilano organofuncional puede incluir grupos terminales alqueno que son reactivos con los grupos tiol.

65 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden incluir alcoxisilanos organofuncionales que tienen grupos organofuncionales reactivos con grupos reactivos de un compuesto contenido en una composición sellante o de recubrimiento suprayacente, alcoxisilanos organofuncionales que tienen grupos organofuncionales que no son reactivos

con los grupos reactivos de una composición sellante o de recubrimiento suprayacente, o una combinación de los mismos.

Una composición de imprimación puede incluir un alcoxisilano con funcionalidad amino.

5 Un alcoxisilano con funcionalidad amino puede seleccionarse de un mono(alcoxisilano) con funcionalidad amino que tiene la estructura de Fórmula (2), un di(alcoxisilano) con funcionalidad amino que tiene la estructura de Fórmula (3) o una combinación de los mismos:



en donde,

15 n se selecciona de 1, 2 y 3;

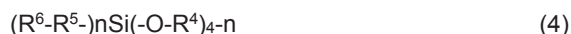
cada 0 se selecciona independientemente de un número entero de 1 a 4; cada R⁴ se selecciona independientemente de alquilo de C₁₋₃; y

20 cada R⁵ se selecciona independientemente de alcanodiilo de C₁₋₆ y un enlace.

En los alcoxisilanos de Fórmula (2), n puede ser 1, 2 o 3. En los alcoxisilanos de Fórmula (3), cada uno puede seleccionarse independientemente de 1, 2, 3 o 4. En los alcoxisilanos de Fórmula (2) y Fórmula (3), cada R⁴ puede seleccionarse independientemente de metilo, etilo y propilo.

25

Un alcoxisilano organofuncional puede incluir un alcoxisilano organofuncional que tiene la estructura de Fórmula (4):



30 en donde,

n se selecciona de 1, 2 y 3;

35 cada R⁴ se selecciona independientemente de alquilo de C₁₋₃;

cada R⁵ se selecciona independientemente de alcanodiilo de C₁₋₆ y un enlace; y

cada R⁶ comprende un grupo reactivo terminal.

40 En los alcoxisilanos de Fórmula (4), el grupo funcional reactivo puede ser reactivo con un grupo reactivo de un componente de un recubrimiento suprayacente. En los alcoxisilanos de Fórmula (4), el grupo funcional reactivo puede seleccionarse de una amina primaria, un alqueno, un acrilato, un metacrilato o un epoxi. En los alcoxisilanos de Fórmula (4), R⁶ se selecciona de -CH=CH₂, -O-C(=O)-CH=CH₂, -O-C(=O)-C(-CH₃)=CH₂, o -CH(-O-CH₂-).

45 En los alcoxisilanos de Fórmula (4), cada R⁴ puede seleccionarse independientemente de metilo, etilo o propilo.

En los alcoxisilanos de Fórmula (1)-(4), n puede ser 1, n puede ser 2 y o n puede ser 3.

50 En los alcoxisilanos de Fórmula (1) y (4), R⁶ puede ser -CH=CH₂, R⁶ puede ser -O-C(=O)-CH=CH₂, o R⁶ puede ser -O-C(=O)-C(-CH₃)=CH₂, o R⁶ puede ser -CH(-O-CH₂-).

En los alcoxisilanos de Fórmula (1)-(4), R⁵ puede ser metano-diilo, etano-diilo, 1,2-propano-diilo, alcanodiilo de C₁₋₃, alcanodiilo de C₁₋₄ o R⁵ es alcanodiilo de C₁₋₅.

55 Un alcoxisilano organofuncional puede seleccionarse de un alcoxisilano con funcionalidad amino, un alcoxisilano con funcionalidad vinilo y un alcoxisilano con funcionalidad acrilato, un alcoxisilano con funcionalidad metacrilato y una combinación de cualquiera de los anteriores. Una composición puede comprender un alcoxisilano con funcionalidad amino u otro alcoxisilano organofuncional.

60 Los ejemplos de alcoxisilanos con funcionalidad amino adecuados incluyen γ-aminopropiltriethoxisilano, γ-aminopropiltrimetoxisilano y 3-aminopropilmetildietoxisilano.

65 Otros ejemplos de alcoxisilanos con funcionalidad amino adecuados incluyen 3-aminopropiltriethoxisilano, bis(3-triethoxisilil)propil]amina, 3-aminopropiltrimetoxisilano, bis(3-triethoxisilil)propilamina, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltriethoxisilano, aminoetilaminopropilmetildimetoxisilano, dietilentriaminopropilmetildimetoxisilano, piperazinilpropilmetildimetoxisilano, (N-

fenilamino)metiltrimetoxisilano, (N-fenilamino)metiltriethoxisilano, 3-(N-fenilamino)propiltrimetoxisilano, dietilaminometiltriethoxisilano, dietilaminometilmetildietoxisilano, dietilaminopropiltrimetoxisilano y N-(N-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano.

5 Los ejemplos de alcoxisilanos con funcionalidad alqueno adecuados incluyen viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltris-(2-metoxietoxi)silano 10-undecenilsilano, bis-(γ -trimetoxisililpropil)amina, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinil(tris(2-metoxietoxi)silano, viniltris(isopropoxi)silano, viniltris(terc-butilperoxisilano, vinildimetiletoxosilano, vinilmetildimetoxisilano, y vinilmetildietoxisilano.

10 Los ejemplos de alcoxisilanos con funcionalidad acrilato adecuados incluyen 3-acriloxipropiltrimetoxisilano.

Los ejemplos de alcoxisilanos con funcionalidad metacrilato adecuados incluyen γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano, 3-metacriloxipropiltris-(2-propoxisilano), 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxopropilmetildimetoxisilano, y acriloxipropiltrimetoxisilano.

15 Los ejemplos de bis(alcoxisilanos) adecuados incluyen bis-(γ -trimetoxisililpropil)amina, bis[(3-triethoxisilil)propil]amina, bis[(3-trimethoxisilil)propil]amina, bis(triethoxisililpropil)disulfuro, bis(triethoxisililpropil)tetrasulfuro, 1,2-bis(trimethoxisilil)etano y 1,2-bis(triethoxisilil)etano.

20 Un alcoxisilano organofuncional puede tener grupos funcionales reactivos que son reactivos con los grupos reactivos de un agente de curado o reticulante utilizado para formar el recubrimiento o sellador suprayacente.

Los ejemplos de silanos dipodales adecuados incluyen Gelest SIB 1817.0, 8-bis(triethoxisilil)octano (Gelest SIB 1824.0), Gelest SIB 1831.0, y 1,2-bis(trimethoxisilil)decano (Gelest SIB 1829.0), Gelest SIB 1833.0, SIB 1834.0, Gelest SIB 1142.0, Gelest SIB 1824.82, y Gelest S1B1824.5

25 Los ejemplos de vinil silanos adecuados incluyen metiltris(3-metoxipropilenglicoxi)silano, viniltris(3-metoxipropilenglicolcoxi)silano y feniltris(3-metoxipropilenglicolxisilano), Silquest® G-170 silano y Gelest S1U9048.0 (10-undecenilsilano).

30 Los ejemplos de silanos con funcionalidad epoxi adecuados incluyen 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 5,6-epoxihexiltriethoxisilano, (3-glicidoxipropil)triethoxisilano, (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-glicidoxipropil)metildietoxisilano, (3-glicidoxipropil)metildimetoxisilano y (3-glicidoxipropil)dimetiletoxosilano.

35 Para reaccionar parcialmente, por ejemplo, hidrolizar/condensar, un alcoxisilano organofuncional o una combinación de alcoxisilanos organofuncionales, los alcoxisilanos pueden hacerse reaccionar con agua en una solución alcohólica.

40 Los ejemplos de alcoholes adecuados incluyen metanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, butan-2-ol, 2-metilpropan-1-ol, pentan-2-ol, 3-metilbutan-1-ol, 2-metilbutan-1-ol, pentan-3-ol y combinaciones de cualquiera de los anteriores. El alcohol puede ser isopropanol.

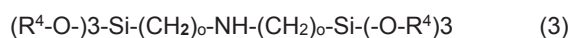
Los reactivos pueden reaccionar a una temperatura de 50 °C a 90 °C, de 55 °C a 85 °C, de 60 °C a 85 °C, de 60 °C a 80 °C, de 65 °C a 75 °C, o a una temperatura de 70 °C.

45 Los reactivos pueden hacerse reaccionar a temperatura elevada durante 30 minutos a 5 horas, de 45 minutos a 3 horas, de 1 hora a 3 horas, o durante 1 hora.

50 Para preparar las composiciones proporcionadas por la presente descripción, se puede hacer reaccionar una cantidad estequiométrica de agua con alcoxisilanos organofuncionales, donde una cantidad estequiométrica se refiere a los equivalentes de agua a grupos alcoxi. Por ejemplo, cuando se usan tri-alcoxisilanos organofuncionales, habrá una relación molar de agua a tri-alcoxisilanos organofuncionales de tres (3). La relación molar de agua a grupos alcoxi puede ser de 2 a 4, de 2,5 a 3,5, o de 2,8 a 3,2.

55 La reacción puede no incluir un catalizador ácido o puede incluir un catalizador ácido.

Un alcoxisilano bivalente puede tener la estructura de Fórmula (3):



60 en donde,

o se selecciona de 1, 2 y 3; y

65 cada R⁴ se selecciona independientemente de alquilo de C₁₋₃.

Un alcoxisilano puede hacerse reaccionar con un equivalente molar de agua a grupos alcoxi. La relación molar de agua a grupos alcoxi puede ser de 0,9 a 1,1, de 0,95 a 1,05 o de 0,97 a 1,03.

5 Un alcoxisilano con funcionalidad amino puede comprender un mono(alcoxisilano) con funcionalidad amino, un di(alcoxisilano) con funcionalidad amino o una combinación de los mismos.

10 Un alcoxisilano con funcionalidad amino puede comprender de 50 % en peso a 100 % en peso de un mono(alcoxisilano) con funcionalidad amino, de 60 % en peso a 90 % en peso, de 60 % en peso a 80 % en peso, o de 70 % en peso a 80 % en peso de un mono(alcoxisilano) con funcionalidad amino, en donde el % en peso representa el peso total de los alcoxisilanos en la composición.

15 Un alcoxisilano con funcionalidad amino puede comprender de 10 % en peso a 50 % en peso de un bis(alcoxisilano) con funcionalidad amino, de 15 % en peso a 40 % en peso, de 20 % en peso a 35 % en peso o de 20 % en peso a 30 % en peso % de un bis(alcoxisilano) con funcionalidad amino, en donde el % en peso representa el peso total de los alcoxisilanos en la composición.

20 Además de un mono(alcoxisilano) con funcionalidad amino y/o un bis(alcoxisilano) con funcionalidad amino, una composición proporcionada por la presente descripción puede contener un alcoxisilano organofuncional. Por ejemplo, una composición puede comprender de 10 % en peso a 70 % en peso de un alcoxisilano organofuncional, de 15 % en peso a 60 % en peso, de 20 % en peso a 60 % en peso, de 40 % en peso a 60 % en peso, o de 45 % en peso a 55 % en peso de un alcoxisilano organofuncional, en donde el % en peso representa el peso total de los alcoxisilanos en la composición.

25 Una composición de imprimación promotora de la adhesión puede comprender un alcoxisilano con funcionalidad epoxi parcialmente reaccionado.

30 Los ejemplos de alcoxisilanos con funcionalidad epoxi adecuados incluyen β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltriethoxisilano, y una combinación de cualquiera de los anteriores. Un alcoxisilano con funcionalidad epoxi puede comprender un alcoxisilano con funcionalidad cicloepoxi tal como, por ejemplo, β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano.

35 Además de un alcoxisilano con funcionalidad epoxi, la composición puede contener uno o más alcoxisilanos organofuncionales adicionales tales como, por ejemplo, un alcoxisilano con funcionalidad amino.

40 Las composiciones que contienen alcoxisilano con funcionalidad epoxi parcialmente reaccionado pueden prepararse combinando un alcoxisilano con funcionalidad epoxi, agua y alcohol, y un alcoxisilano organofuncional opcional y dejando reaccionar la mezcla. Cuando el alcoxisilano con funcionalidad epoxi es β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, la reacción del agua y el alcoxisilano con funcionalidad epoxi puede ser ligeramente exotérmica. En estos casos, no es necesario calentar la mezcla. En tales casos, el agua y el alcoxisilano con funcionalidad epoxi pueden combinarse, la reacción de condensación puede ocurrir durante un período de tiempo adecuado tal como, por ejemplo, 30 minutos y la reacción de condensación se inactiva con la adición de alcohol.

45 Las composiciones proporcionadas por la presente descripción se pueden preparar a partir de una mezcla que tiene una combinación de alcoxisilanos con funcionalidad amino parcialmente reaccionados y alcoxisilanos organofuncionales. Se puede formar una composición a partir de una mezcla que tiene de 30 % en mol a 90 % en mol de alcoxisilanos con funcionalidad amino, de 30 % en mol a 80 % en mol, de 40 % en mol a 70 % en mol, de 40 % en mol a 60 % en mol, o de 45 % en mol a 55 % en mol de alcoxisilanos con funcionalidad amino, donde el % en mol se refiere a los moles totales de alcoxisilanos con funcionalidad amino y alcoxisilanos organofuncionales en la composición. Una composición puede incluir de 40 % en mol a 50 % en mol de alcoxisilanos con funcionalidad amino y de 40 % en mol a 50 % en mol de alcoxisilanos organofuncionales. Una composición puede incluir de 45 % en mol a 55 % en mol de alcoxisilanos con funcionalidad amino y de 45 % en mol a 55 % en mol de alcoxisilanos organofuncionales.

55 Las composiciones formadas usando alcoxisilanos con funcionalidad epoxi son particularmente útiles para mejorar la adhesión de las composiciones sellantes y de recubrimiento que contienen prepolímeros terminados en tiol donde se cree que el grupo epoxi reacciona con el grupo tiol del prepolímero durante el curado del recubrimiento o sellador.

60 Las composiciones que tienen alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados pueden usarse para proporcionar recubrimientos tales como recubrimientos de imprimación que proporcionaron una adhesión mejorada de un recubrimiento o sellador suprayacente a una superficie de sustrato. En particular, se consigue una adhesión mejorada cuando las composiciones contienen grupos funcionales reactivos que son reactivos con los grupos funcionales del recubrimiento suprayacente de manera que durante el curado, los alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados reaccionan con el recubrimiento aglutinante y se unen covalentemente a los componentes del aglutinante de recubrimiento. Por ejemplo, una composición puede incluir grupos que son reactivos con los grupos tiol y el aglutinante de recubrimiento incluirá grupos tiol reactivos.

65

Se sabe que los polímeros que contienen azufre son útiles en aplicaciones de selladores aeroespaciales. Por lo tanto, los selladores aeroespaciales que comprenden prepolímeros que contienen azufre tales como, por ejemplo, prepolímeros de politioéter, prepolímeros de poliformal que contienen azufre, prepolímeros de polisulfuro y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los polímeros que contienen azufre contienen grupos terminales reactivos seleccionados dependiendo de una química de curado particular. Las composiciones de imprimación promotoras de la adhesión proporcionadas por la presente descripción son útiles para mejorar la adhesión superficial de cualquier recubrimiento o sellador suprayacente, independientemente de la química de curado. Sin embargo, puede ser deseable que la composición de imprimación promotora de la adhesión contenga grupos reactivos que puedan reaccionar con los grupos reactivos del recubrimiento o sellador suprayacente y, por lo tanto, se reticulen con la red polimérica. Los grupos reactivos de una composición de imprimación promotora de la adhesión pueden reaccionar con el prepolímero o con el agente de curado.

Un recubrimiento o sellador suprayacente puede basarse en una química de curado de tiol-eno. Tales selladores pueden incluir un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol y un agente de curado de poli-eno. Los ejemplos de selladores aeroespaciales basados en la química del tiol-eno se proporcionan en la patente de Estados Unidos n.º 7 438 974, publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2014/0186543, publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0345372, publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0284359, publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0344287, publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2012/0040104 y publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2014/0040103. Los selladores y recubrimientos aeroespaciales basados en la química de curado del tiol-eno son curables utilizando radiación actínica, tal como por exposición a la radiación UV. Dichos selladores y recubrimientos se denominan selladores curables por UV. Usando fuentes de luz UV en una dosis, por ejemplo, de 500 mJ a 1,500 mJ, tales composiciones que tienen un grosor de hasta varias pulgadas se pueden curar en menos de 2 minutos. Un sellador puede incluir rellenos y/o pigmentos que mantienen una apariencia visualmente transparente o translúcida.

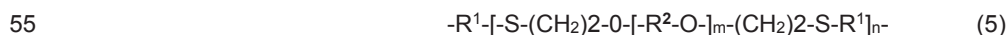
Las composiciones de la presente descripción pueden contener una cantidad esencialmente estequiométrica equivalente de grupos tiol a grupos alqueno para obtener un sellador curado que tenga propiedades sellantes aceptables como se describe en la presente tras la exposición de la composición a radiación actínica. Como se usa en la presente descripción, "equivalente esencialmente estequiométrico" significa que el número de grupos tiol y grupos alqueno presentes en las composiciones difiere en no más de 10 % entre sí, en algunos casos, no más de 5 % o, en algunos casos, no más de 1 % o no más de 0,1 %. En algunos casos, el número de grupos tiol y grupos alqueno presentes en la composición son iguales. Además, como se apreciará, la fuente de grupos alqueno en las composiciones de la presente descripción puede incluir otros componentes tales como el promotor de adhesión de silano etilénicamente insaturado, así como los otros compuestos terminados en alqueno incluidos en la composición. Un silano etilénicamente insaturado descrito en la presente descripción puede estar presente en una cantidad de manera que 0,1 a 30, tal como 1 a 30, o, en algunos casos, 10 a 25 por ciento del número total de grupos etilénicamente insaturados presentes en la composición sean parte de un molécula de silano etilénicamente insaturado, basado en el número de grupos etilénicamente insaturados en la composición.

Además de uno o más prepolímeros que contienen azufre terminados en tiol, una composición sellante o de recubrimiento útil con un recubrimiento de imprimación de alcoxilano parcialmente reaccionado proporcionado por la presente descripción incluye un agente de curado de polialqueno, y opcionalmente un vinil éter con funcionalidad hidroxilo, un promotor de adhesión, un fotoiniciador, relleno y una combinación de cualquiera de los anteriores.

Las formulaciones de recubrimientos y sellantes útiles con los imprimadores de alcoxilano organofuncionales incluyen un prepolímero de politioéter terminado en tiol.

Los ejemplos de prepolímeros de politioéter terminados en tiol adecuados se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 6 172 179. Las composiciones sellantes de politioéter curables por radiación actínica tales como la radiación UV se describen en la publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2012/0040104 y la publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0284359.

Un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede comprender un prepolímero de politioéter terminado en tiol que comprende una cadena principal que comprende la estructura de Fórmula (5):



en donde,

cada R^1 se selecciona independientemente de un grupo n-alcanodiilo de C₂₋₁₀, un grupo alcanodiilo ramificado de C₃₋₆, un grupo cicloalcanodiilo de C₆₋₈, un grupo alcanocicloalcanodiilo de C₆₋₁₀, un grupo heterocíclico, un grupo $-[(-CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$, en donde cada R^3 se selecciona de hidrógeno y metilo;

cada R^2 se selecciona independientemente de un grupo n-alcanodiilo de C₂₋₁₀, un grupo alcanodiilo ramificado de C₃₋₆, un grupo cicloalcanodiilo de C₆₋₈, un grupo alcanocicloalcanodiilo de C₆₋₁₄, un grupo heterocíclico y un grupo $-[(-CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$;

cada X se selecciona independientemente de O, S y -NR-, en donde R se selecciona de hidrógeno y metilo;

m está en el intervalo de 0 a 50;

5 n es un número entero en el intervalo de 1 a 60;

p es un número entero en el intervalo de 2 a 6;

q es un número entero en el intervalo de 1 a 5; y

10

r es un número entero en el intervalo de 2 a 10;

En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (5), R¹ puede ser $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ en donde cada X puede seleccionarse independientemente de -O- y -S-. En los prepolímeros de Fórmula (5) en donde R¹ es $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$, cada X puede ser -O- o cada X es -S-.

15

En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (5), R¹ puede ser $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ en donde cada X puede seleccionarse independientemente de -O- y -S-. En los prepolímeros de Fórmula (5) en donde R¹ es $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$, cada X puede ser -O- o cada X es -S-.

20

En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (5), R¹ puede ser $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q\text{-(CH}_2)_r\text{-}$, donde p puede ser 2, X puede ser O, q puede ser 2, r puede ser 2, R² puede ser etanodiilo, m puede ser 2 y n puede ser 9.

En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (5), cada R¹ puede derivarse de dimercaptodioxaoctano (DMDO) o cada R¹ se deriva del dimercaptodietilsulfuro (DMDS).

25

En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (5), cada m puede ser independientemente un número entero de 1 a 3. Cada m puede ser el mismo y puede ser 1, 2 o 3.

30

En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (5), n puede ser un número entero de 1 a 30, un número entero de 1 a 20, un número entero de 1 a 10 o un número entero de 1 a 5. Además, n puede ser cualquier número entero de 1 a 60.

En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (5), cada p puede seleccionarse independientemente de 2, 3, 4, 5 y 6. Cada p puede ser el mismo y puede ser 2, 3, 4, 5 o 6.

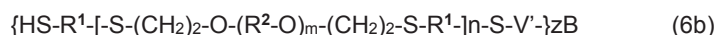
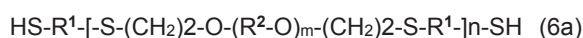
35

Los ejemplos de prepolímeros de politioéter terminados en tiol adecuados se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 6 172 179. Un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede comprender Permapol® P3.1E, disponible de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

40

Un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede comprender un prepolímero de politioéter terminado en tiol seleccionado de un politioéter terminado en tiol de Fórmula (6a), un prepolímero de politioéter terminado en tiol de Fórmula (6b) y una combinación de los mismos:

45



en donde,

50

cada R¹ se selecciona independientemente de alcanodiilo de C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo de C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo de C₆₋₁₄, heterocicloalcanodiilo de C₅₋₈, y

$[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$, en donde,

55

p es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

60

r es un número entero de 2 a 10;

cada R³ se selecciona independientemente de hidrógeno y metilo; y cada X se selecciona independientemente de -O-, -S- y -NR-, en donde R se selecciona de hidrógeno y metilo;

65

cada R² se selecciona independientemente de alcanodiilo de C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo de C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo de C₆₋₁₄ y $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$, en donde s, q, r, R³ y X son como se definen para R¹;

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

5 B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente $B(-V)_z$ en donde, z es un número entero de 3 a 6; y

cada V es un resto que comprende un grupo terminal reactivo con un tiol; y

10 cada -V'- se deriva de la reacción de -V con un tiol.

En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (6a) y en la Fórmula (6b), R^1 puede ser $-[(CH_2)_p-X]_q-$ $(CH_2)_r-$, donde p puede ser 2, X puede ser -O-, q puede ser 2, r puede ser 2, R^2 puede ser etanodiilo, m puede ser 2 y n puede ser 9.

15 En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (6a) y Fórmula (6b), R^1 puede seleccionarse de alcanodiilo de C_{2-6} y $-[(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$

20 En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (6a) y Fórmula (6b), R^1 puede ser $-[(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$, o X puede ser -O- o X puede ser -S-.

En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (6a) y Fórmula (6b), donde R^1 es $-[(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$, p puede ser 2, r puede ser 2, q puede ser 1 y X puede ser -S-; o p puede ser 2, q puede ser 2, r puede ser 2 y X puede ser -O-; o p puede ser 2, r puede ser 2, q puede ser 1 y X puede ser -O-.

25 En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (6a) y Fórmula (6b), donde R^1 es $-[(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$, cada R^3 puede ser hidrógeno o al menos un R^3 es metilo

30 En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (6a) y Fórmula (6b), cada R^1 puede ser el mismo, o al menos un R^1 es diferente.

35 Pueden usarse varios métodos para preparar politioéteres terminados en tiol de Fórmula (6a) y Fórmula (6b). Los ejemplos de politioéteres terminados en tiol adecuados y los métodos para su producción se describen en la patente de Estados Unidos n.º 6 172 179. Tales politioéteres terminados en tiol pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos tiol terminales, o polifuncionales, es decir, polímeros ramificados que tienen tres o más grupos tiol terminales. Los politioéteres terminados en tiol adecuados están comercialmente disponibles, por ejemplo, como Permapol® P3.1E, de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

40 Un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede comprender una mezcla de diferentes politioéteres terminados en tiol y los politioéter terminados en tiol pueden tener la misma funcionalidad o una diferente. Un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede tener una funcionalidad promedio de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3, de 2,05 a 2,8, o de 2,05 a 2,5. Por ejemplo, un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede seleccionarse de un politioéter terminado en tiol difuncional, un politioéter terminado en tiol trifuncional y una combinación de los mismos.

45 Un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede prepararse al hacer reaccionar un politiol y un dieno tal como un divinil éter, y las cantidades respectivas de los reactivos utilizados para preparar los politioéteres se eligen para producir grupos tiol terminales. Por lo tanto, en algunos casos, (n o > n, como n+1) moles de un politiol, como un ditiol o una mezcla de al menos dos ditiolos diferentes y 0,05 moles a 1 mol, como 0,1 moles a 0,8 moles de un agente de polifuncionalización terminado en tiol puede hacerse reaccionar con (n) moles de un dieno, tal como un divinil éter, o una mezcla de al menos dos dienos diferentes, como un divinil éter. Un agente de polifuncionalización terminado en tiol puede estar presente en la mezcla de reacción en una cantidad suficiente para proporcionar un politioéter terminado en tiol que tenga una funcionalidad promedio de 2,05 a 3, tal como de 2,1 a 2,8, o de 2,1 a 2,6.

55 La reacción utilizada para preparar un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede ser catalizada por un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen compuestos azo, por ejemplo compuestos azobisnitrilo tales como azobis(isobutironitrilo) (AIBN); peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos, tal como peróxido de hidrógeno. La reacción también se puede efectuar por irradiación con luz ultravioleta con o sin un fotosensibilizador/iniciador de radicales. También pueden usarse métodos de catálisis iónica, usando bases inorgánicas u orgánicas, por ejemplo, trietilamina.

60 Los prepolímeros de politioéter terminados en tiol adecuados pueden producirse al hacer reaccionar un divinil éter o una mezcla de divinil éteres con un exceso de ditiol o una mezcla de ditiolos.

65 Por lo tanto, un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede comprender el producto de reacción de reactivos que comprende:

(a) un ditiol de Fórmula (7):



5 en donde,

R¹ se selecciona de alcanodiilo de C₂₋₆, cicloalcanodiilo de C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo de C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo de C₅₋₈ y $-\text{[(CHR}^3\text{)}_p\text{-X-]q-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$; en donde,

10 cada R³ se selecciona independientemente de hidrógeno y metilo;

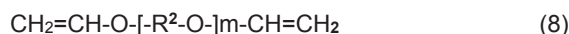
cada X se selecciona independientemente de -O-, -S-, -NH- y -NR- en donde R se selecciona de hidrógeno y metilo;

15 p es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10; y,

20 (b) un divinil éter de Fórmula (4):



25 en donde,

cada R² se selecciona independientemente de alcanodiilo de C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo de C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo de C₆₋₁₄ y $-\text{[(CHR}^3\text{)}_p\text{-X-]q-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, en donde s, q, r, R³, y X son como se definieron anteriormente;

30 m es un número entero de 0 a 50; y n es un número entero de 1 a 60.

O, los reactivos pueden comprender (c) un compuesto polifuncional tal como un compuesto polifuncional B(-V)_z, donde B, -V y z son como se definen en la presente descripción.

35 Los ditiolos adecuados para su uso en la preparación de prepolímeros de politioéter terminados en tiol incluyen los que tienen la estructura de Fórmula (7):



40 en donde,

R¹ se selecciona de alcanodiilo de C₂₋₆, cicloalcanodiilo de C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo de C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo de C₅₋₈ y $-\text{[(CHR}^3\text{)}_p\text{-X-]q-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$; en donde,

45 cada R³ se selecciona independientemente de hidrógeno y metilo;

cada X se selecciona independientemente de -O-, -S- y -NR- en donde R se selecciona de hidrógeno y metilo;

p es un número entero de 2 a 6;

50 q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10.

55 En un ditiol de Fórmula (7), R¹ puede ser $-\text{[(CHR}^3\text{)}_p\text{-X-]q-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$

En un compuesto de Fórmula (7), X puede seleccionarse de -O- y -S-, y por lo tanto $-\text{[(CHR}^3\text{)}_p\text{-X-]q-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ en la Fórmula (7) puede ser $-\text{[(CHR}^3\text{)}_p\text{-O-]q-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ o $-\text{[(CHR}^3\text{)}_2\text{-]p-S-]q-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$. En un compuesto de Fórmula (7), p y r pueden ser iguales, tal como cuando p y r son ambos dos.

60 En un ditiol de Fórmula (7), R¹ puede seleccionarse de alcanodiilo de C₂₋₆ y $-\text{[(CHR}^3\text{)}_p\text{-X-]q-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$.

En un ditiol de Fórmula (7), R¹ es $-\text{[(CHR}^3\text{)}_p\text{-X-]q-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, y X puede ser -O-, o X puede ser -S-.

65 En un ditiol de Fórmula (7) donde R¹ puede ser $-\text{[(CHR}^3\text{)}_p\text{-X-]q-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, p puede ser 2, r puede ser 2, q puede ser 1 y X puede ser -S-; o donde p puede ser 2, q puede ser 2, r puede ser 2 y X puede ser -O-; o p puede ser 2, r puede ser 2, q puede ser 1 y X puede ser -O-.

En un ditiol de Fórmula (7) donde R¹ puede ser $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X-}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r\text{-}$, cada R³ es hidrógeno, o al menos un R³ puede ser metilo.

5 En un ditiol de Fórmula (7), cada R¹ puede derivarse de dimercaptodioxaoctano (DMDO) o cada R¹ puede derivarse del dimercaptodietilsulfuro (DMDS).

En un ditiol de Fórmula (7), cada m puede ser independientemente un número entero de 1 a 3. Cada m puede ser el mismo y puede ser 1, 2 o 3.

10 En un ditiol de Fórmula (7), n puede ser un número entero de 1 a 30, un número entero de 1 a 20, un número entero de 1 a 10 o un número entero de 1 a 5. Además, n puede ser cualquier número entero de 1 a 60.

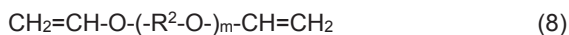
15 En un ditiol de Fórmula (7), cada p puede seleccionarse independientemente de 2, 3, 4, 5 y 6. Cada p puede ser el mismo y puede ser 2, 3, 4, 5 o 6.

20 Los ejemplos de ditiolos adecuados incluyen 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodietilsulfuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxapentano, y una combinación de cualquiera de los anteriores.

25 Un ditiol puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados de un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior y un grupo hidroxilo. Los grupos colgantes de alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, alquilo de C₁₋₃, alquilo lineal de C₁₋₆, alquilo ramificado de C₃₋₆, ciclopentilo y ciclohexilo.

30 Otros ejemplos de ditiolos adecuados incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (en la Fórmula (7), R¹ es $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$, en donde p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la Fórmula (7), R¹ es $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$, en donde p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la Fórmula (7), R¹ es $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$, en donde p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-). También es posible usar ditiolos que incluyen ambos heteroátomos en la cadena principal de carbono y grupos alquilo colgantes, tales como grupos metilo. Dichos compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS sustituido con metilo, como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH₂CH₂-SH, HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH₂-SH y DMDS sustituido con dimetilo, como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH(CH₃)CH₂-SH and HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH(CH₃)-SH.

35 Los divinil éteres adecuados para preparar polioéteres terminados en tiol incluyen, por ejemplo, divinil éteres de Fórmula (8):



40 donde m es un número entero de 0 a 50; R² en la Fórmula (8) se selecciona de un grupo n-alcanodiilo de C₂₋₆, un grupo alcanodiilo ramificado de C₃₋₆, un grupo cicloalcanodiilo de C₆₋₈, un grupo alcanocicloalcanodiilo de C₆₋₁₀, y $[-(\text{CH}_2)_p\text{-O-}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$, donde sp es un número entero que va de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5 y r es un número entero de 2 a 10. En un divinil éter de Fórmula (4), R² puede ser un grupo n-alcanodiilo de C₂₋₆, un grupo alcanodiilo ramificado de C₃₋₆, un grupo cicloalcanodiilo de C₆₋₈, un grupo alcanocicloalcanodiilo de C₆₋₁₀, o $[-(\text{CH}_2)_p\text{-O-}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$.

45 Los divinil éter adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, tal como de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, es decir, compuestos en los que m en la Fórmula (8) es un número entero que varía de 1 a 4. La variable m en la Fórmula (8) puede ser un número entero que varía de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de divinil éter comercialmente disponibles que se caracterizan por un valor promedio no integral para el número de unidades de oxialcanodiilo por molécula. Por lo tanto, m en la Fórmula (8) también puede tomar valores de números racionales en el intervalo de 0 a 10,0, como de 1,0 a 10,0, de 1,0 a 4,0 o de 2,0 a 4,0.

50 Los ejemplos de vinil éteres adecuados incluyen, divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R² en la Fórmula (8) es etanodiilo y m es 1), butanodiol divinil éter βD-DVE) (R² en la Fórmula (8) es butanodiilo y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R² en la Fórmula (8) es hexanodiilo y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R² en la Fórmula (8) es etanodiilo y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R² en la Fórmula (8) es etanodiilo y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R² en la Fórmula (8) es etanodiilo y m es 4), ciclohexanodimetanol metil divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter; monómeros de trivinil éter, tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como pentaeritritol tetraivinil éter; y combinaciones de dos o más de tales monómeros de poliviniléter. Un polivinil éter puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados de grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

55 Los divinil éteres en los que R² en la Fórmula (8) puede ser alcanodiilo de C₃₋₆ ramificado, pueden prepararse al hacer reaccionar un compuesto polihidroxilado con acetileno. Los ejemplos de divinil éteres de este tipo incluyen compuestos en los que R² en la Fórmula (8) es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo tal como -CH(CH₃)-, para el cual R² en la Fórmula (8) es etanodiilo y m es 3 o un etanodiilo sustituido con alquilo.

60 Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en los que R² en la Fórmula (8) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o

polioxialcanodiilo, como los que tienen un promedio de 3 unidades de monómero.

5 Pueden usarse dos o más tipos de monómeros de polivinil éter de Fórmula (8). Así, dos ditioles de Fórmula (7) y un monómero de polivinil éter de Fórmula (8), un ditiol de Fórmula (7) y dos monómeros de polivinil éter de Fórmula (8), dos ditioles de Fórmula (7) y dos monómeros de divinil éter de Fórmula (8), y más de dos compuestos de una o ambas Fórmulas (7) y Fórmula (8), pueden usarse para producir una variedad de politioéteres terminados en tiol.

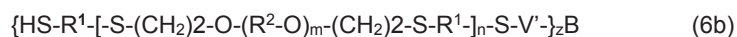
10 Un monómero de polivinil éter puede comprender de 20 a menos de 50 por ciento molar de los reactivos usados para preparar un politioéter terminado en tiol, o de 30 a menos de 50 por ciento molar.

15 Pueden seleccionarse cantidades relativas de ditioles y divinil éteres para producir politioéteres que tienen grupos tiol terminales. Por lo tanto, puede hacerse reaccionar un ditiol de Fórmula (7) o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes de Fórmula (7) con un divinil éter de Fórmula (8) o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (8) en cantidades relativas, de manera que la relación molar de los grupos tiol a los grupos alqueno es mayor que 1:1, como de 1,1 a 2,0:1,0.

20 La reacción entre ditioles y divinil éteres y/o politioles y polivinil éteres puede ser catalizada por un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos azo, por ejemplo azobisisobutironitrilo tales como azobisisobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos tal como peróxido de hidrógeno. El catalizador puede ser un catalizador de radicales libres, un catalizador iónico o radiación ultravioleta. El catalizador puede no comprender compuestos ácidos o básicos, y puede no producir compuestos ácidos o básicos tras la descomposición. Los ejemplos de catalizadores de radicales libres incluyen un catalizador de tipo azo, como Vazo®-57 (Du Pont), Vazo®-64 (Du Pont), Vazo®-67 (Du Pont), V-70® (Wako Specialty Chemicals), y V-65B® (Wako Specialty Chemicals). Los ejemplos de otros catalizadores de radicales libres son los peróxidos de alquilo, tal como peróxido de t-butilo. La reacción también puede efectuarse por irradiación con luz ultravioleta con o sin un resto fotoiniciador catiónico.

30 Los prepolímeros de politioéter terminados en tiol proporcionados por la presente descripción pueden prepararse al combinar al menos un ditiol de Fórmula (7) y al menos un divinil éter de Fórmula (8) seguido de la adición de un catalizador apropiado, y llevando a cabo la reacción a una temperatura de 30 °C a 120 °C, tal como 70 °C a 90 °C, durante un tiempo de 2 horas a 24 horas, tal como 2 horas a 6 horas.

35 Como se describe en la presente descripción, los prepolímeros de politioéter terminados en tiol pueden comprender un prepolímero de politioéter polifuncional, es decir, pueden tener una funcionalidad promedio mayor que 2,0. Los politioéteres terminados en tiol polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, los que tienen la estructura de Fórmula (6b):



40 en donde z tiene un valor promedio mayor que 2,0, o un valor entre 2 y 3, un valor entre 2 y 4, un valor entre 3 y 6, o z puede ser un número entero de 3 a 6.

45 Los agentes polifuncionales adecuados para su uso en la preparación de tales polímeros polifuncionales terminados en tiol incluyen agentes de trifuncionalización, es decir, compuestos donde z es 3. Los agentes de trifuncionalización adecuados incluyen, por ejemplo, trialil cianurato (TAC), 1,2,3-propanotritiol, tritioles que contienen isocianurato y combinaciones de los mismos, como se describe en la publicación de solicitud de los Estados Unidos n.º 2010/0010133, e isocianuratos como se describe, por ejemplo, en la publicación de solicitud de los Estados Unidos n.º 2011/0319559. Otros agentes de polifuncionalización útiles incluyen trimetilolpropano trivinil éter y los politioles descritos en la patente de Estados Unidos n.º 4 366 307, la patente de Estados Unidos n.º 4 609 762 y la patente de Estados Unidos n.º 5 225 472. También pueden usarse mezclas de agentes de polifuncionalización. Como resultado, los politioéteres proporcionados por la presente descripción pueden tener un amplio intervalo de funcionalidades promedio. Por ejemplo, los agentes de trifuncionalización pueden proporcionar funcionalidades promedio de 2,05 a 3,0, tal como de 2,1 a 2,6. Pueden alcanzarse intervalos más amplios de funcionalidad promedio mediante el uso de agentes de polifuncionalización tetrafuncionales o de mayor funcionalidad. La funcionalidad también puede determinarse mediante factores tales como la estequiometría, como entenderán los expertos en la técnica.

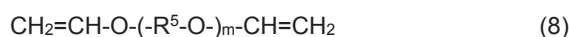
60 Un polímero que contiene azufre puede terminar en tiol. Los ejemplos de politioéteres con funcionalidad tiol, se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 6 172 179. Un politioéter terminado en tiol puede comprender Permapol® P3.1E, disponible de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA. Un polímero terminado en tiol puede comprender una mezcla de politioéteres terminados en tiol que tienen una funcionalidad promedio de 2 a 3, o de 2,2 a 2,8. Un politioéter terminado en tiol puede comprender Permapol® 3.IE, disponible de PRC-DeSoto International.

65 Además o en lugar de un prepolímero de politioéter terminado en tiol, una composición sellante o de recubrimiento puede incluir uno o más prepolímeros adicionales que contienen azufre terminados en tiol, tal como un poliformal que contiene azufre terminado en tiol, un polisulfuro terminado en tiol, un derivado de cadena principal modificada del mismo, o una combinación de cualquiera de los anteriores.

Los recubrimientos o selladores útiles con los recubrimientos de imprimación proporcionados por la presente descripción pueden comprender un agente de curado de polialqueno. Un polialqueno se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos alqueno reactivos (-CFNCFb). Una resina de polialqueno puede ser difuncional o puede incluir una combinación de polialquenos que tienen diferentes funcionalidades alqueno. Un polialqueno puede incluir una combinación de resinas de polialqueno. Una resina de polialqueno puede ser líquida a temperatura ambiente. Un agente de curado de polialqueno puede seleccionarse de un compuesto de polialililo, un polivinil éter y una combinación de los mismos. Un compuesto de polialililo puede comprender grupos reactivos -CR₂-CFNCH₂ donde cada R puede ser hidrógeno u otro sustituyente, y un vinil éter comprende grupos reactivos -O-CH = CH₂.

Un compuesto de polialqueno presente en una composición sellante no curada puede comprender un compuesto de tri-alqueno, que se refiere a compuestos que comprenden tres grupos alqueno terminales y que incluyen, por ejemplo, trialil cianurato (TAC) y/o trialil isocianurato (TAIC).

Un compuesto de polialqueno puede comprender un poliviniléter. Los polivinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, los representados por la Fórmula (8):



donde R⁵ en la Fórmula (8) es un grupo n-alcanodiilo de C₂-6, un grupo alcanodiilo ramificado de C₂-6, un grupo cicloalcanodiilo de C₆-8, un grupo alcanocicloalcanodiilo de C₆-10, o -[(-CH₂-)_p-O-]_q-(-CH₂-)_r-, donde p es un número entero que tiene un valor en el intervalo de 2 a 6, q es un número entero que tiene un valor en el intervalo de 1 a 5, y r es un número entero que tiene un valor en el intervalo de 2 a 10.

Los materiales de Fórmula (8) son divinil éteres. Los divinil éteres adecuados incluyen los compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, tal como de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, es decir, los compuestos en los que m en la Fórmula (8) es un número entero de 1 a 4. En algunos casos, m en la Fórmula (8) es un número entero de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de divinil éter comercialmente disponibles para producir los polímeros de la presente descripción. Dichas mezclas se caracterizan por un valor promedio no integral para el número de unidades de oxialcanodiilo por molécula. Por lo tanto, m en la Fórmula (8) también puede tomar valores de números racionales entre 0 y 10,0, como entre 1,0 y 10,0, entre 1,0 y 4,0, o entre 2,0 y 4,0.

Los monómeros de divinil éter adecuados para su uso en la presente descripción incluyen, por ejemplo, divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R⁵ en la Fórmula (8) es etileno y m es 1), butanodiol divinil éter βD-DVE) (R⁵ en la Fórmula (8) es butileno y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R⁵ en la Fórmula (8) es hexileno y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R⁵ en la Fórmula (8) es etileno y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R⁵ en la Fórmula (8) es etileno y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R⁵ en la Fórmula (8) es etileno y m es 4), ciclohexanodimetanol etanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter y mezclas de los mismos. En algunos casos, los monómeros de trivinil éter, tal como trimetilopropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncionales, tal como pentaeritritol tetraivinil éter; y pueden usarse mezclas de dos o más de tales monómeros de poliviniléter. El material de polivinil éter puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados de grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina. Un divinil éter puede comprender trietilenglicol divinil éter.

Los divinil éteres útiles en los que R⁵ en la Fórmula (8) es alcanodiilo ramificado de C₂-6 que puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto polihidroxilado con acetileno. Los ejemplos de compuestos de este tipo incluyen compuestos en los que R⁵ en la Fórmula (8) es un grupo metileno sustituido con alquilo tal como -CH(CH₃)- (por ejemplo mezclas Pluriol® tales como Pluriol® E-200 divinil éter βASF Corp. de Parsippany, NJ), para el cual R⁵ en la Fórmula (8) es etileno y m es 3,8) o un etileno sustituido con alquilo (por ejemplo -CFFCF[^]CFb), como las mezclas poliméricas de DPE que incluyen DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products, Wayne, NJ).

Otros divinil éteres útiles incluyen los compuestos en los que R⁵ en la Fórmula (8) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, como los que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades de monómero.

Pueden usarse dos o más monómeros de divinil éter de la Fórmula (8).

Un agente de curado de polialqueno puede incluir un compuesto seleccionado de un compuesto de trialilo, un trivinil éter y una combinación de los mismos.

Los recubrimientos y selladores útiles con recubrimientos de imprimación proporcionados por la presente descripción pueden comprender un fotoiniciador. Particularmente cuando el sellador curado se va a formar por exposición de una composición sellante no curada o parcialmente curada a radiación UV, una composición también puede comprender un fotoiniciador. Un fotoiniciador absorbe la radiación ultravioleta y se transforma en un radical que inicia la polimerización. Los fotoiniciadores pueden clasificarse en dos grupos principales en función de un modo de acción, cualquiera de los cuales puede usarse en las composiciones descritas en la presente descripción. Los fotoiniciadores de tipo de escisión incluyen acetofenonas, α-aminoalquilfenonas, éteres de benzoína, oximas de benzoilo, óxidos de acilfosfina, óxidos de bisacilfosfina y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los fotoiniciadores de tipo abstracción incluyen benzofenona, cetona de Michler, tioantona, antraquinona, canforquinona, fluorona, cetocumarina y combinaciones de

cualquiera de los anteriores.

Los ejemplos de fotoiniciadores adecuados incluyen, por ejemplo, bencilo, benzoína, benzoína metiléter, benzoína isobutiléter benzofenol, acetofenona, benzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-bis (iV,iV'-dimetilamino)benzofenona, dietoxiacetofenona, fluoronas, por ejemplo, la serie de iniciadores H-Nu disponible de Spectra Group Ltd., 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, 2-isopropiltantona, a-aminoalquilfenona, por ejemplo, 2-bencil-2-dimetilamino-1- (4-morfolinofenil)-1-butanona, óxidos de acilfosfina, p. ej., óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de 2,6-diclorobenzoildifenilfosfina y óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina, óxidos de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y óxido de bis(2,6-diclorobenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Un fotoiniciador puede comprender Irgacure® 2022, es decir, óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina.

Las composiciones descritas en la presente descripción pueden comprender 0,01 hasta 15 por ciento en peso de fotoiniciador o 0,01 hasta 10 por ciento en peso, o 0,01 hasta 5 por ciento en peso de fotoiniciador basado en el peso total de la composición.

Los selladores curables por UV también incluyen un fotoiniciador se corresponde con la fuente de radiación UV. En general, puede ser deseable usar una fuente de radiación que tenga una longitud de onda más larga, como, por ejemplo, de 280 nm a 290 nm para obtener una mejor profundidad de curado. En general, puede ser deseable curar un sellador en menos de 30 segundos.

Un recubrimiento o sellador puede incluir una pequeña cantidad de un vinil éter con funcionalidad hidroxilo u otro compuesto de baja viscosidad que tenga un grupo hidroxilo terminal, tal como un hidrocarburo lineal que tenga un grupo hidroxilo terminal. Un vinil éter con funcionalidad hidroxilo puede incluir hidroxibutil vinil éter. La cantidad de diluyente reactivo en una composición puede ser de 0 % en peso a 3 % en peso, de 0,25 % en peso a 2 % en peso, de 0,5 % en peso a 1 % en peso, o 0,5 % en peso.

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden incluir un vinil éter con funcionalidad hidroxilo. Un vinil éter con funcionalidad hidroxilo puede tener la estructura de Fórmula (9):



en donde d es un número entero de 0 a 10. La variable d puede ser un número entero de 1 a 4. Los ejemplos de vinil éteres con funcionalidad hidroxilo adecuados incluyen dietilenglicol monovinil éter, trietilenglicol monovinil éter, 1,4-ciclohexano dimetilol monovinil éter, 1-metil-3-hidroxipropil vinil éter, 4-hidroxibutil vinil éter y una combinación de cualquiera de lo anterior. Un vinil éter con funcionalidad hidroxilo puede incluir 4-hidroxibutil vinil éter.

Las composiciones sellantes curables por UV proporcionadas por la presente descripción también pueden contener un promotor de adhesión tal como un promotor de adhesión que contiene azufre. Los promotores de adhesión útiles que contienen azufre se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos n.º 8 513 339. Dichos promotores de adhesión comprenden el producto de reacción de un compuesto que contiene azufre tal como DMDO y un agente de trifuncionalización tal como TAC y que tiene al menos algunos grupos tiol terminales y algunos grupos mercaptosilano terminales.

Una composición sellante no curada usada en los métodos de la presente descripción también puede comprender un silano etilénicamente insaturado, tal como, por ejemplo, un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que se ha demostrado que, al menos en algunos casos, mejora la adhesión de un sellador curado formado por los métodos de la presente descripción a un sustrato metálico (en un grado mayor que el alcanzado cuando se usa un promotor de adhesión convencional, como los descritos a continuación). Como se usa en la presente descripción, el término "silano etilénicamente insaturado que contiene azufre" se refiere a un compuesto molecular que comprende, dentro de la molécula, (i) al menos un átomo de azufre (S), (ii) al menos uno, en algunos casos al menos dos, enlaces carbono-carbono etilénicamente insaturados, tales como enlaces dobles carbono-carbono (C=C); y (iii) al menos un grupo silano $-\text{Si}(\text{R}^{10})_3-x(-\text{OR}^u)_x$, en donde R y R^1 cada uno representa independientemente un grupo orgánico y x es 1, 2 o 3).

Un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que es adecuado para su uso en las composiciones sellantes no curadas usadas en los métodos de la presente descripción, puede comprender el producto de reacción de reactivos que comprende: (i) un mercaptosilano, y (ii) un compuesto terminado en alqueno. Como se usa en la presente descripción, el término "mercaptosilano" se refiere a un compuesto molecular que comprende, dentro de la molécula, (i) al menos un grupo mercapto (-SH) y (ii) al menos un grupo silano (definido anteriormente). Los mercaptosilanos adecuados incluyen, por ejemplo, los que tienen una estructura de acuerdo con la Fórmula (9):



en donde (i) R^{12} es un grupo orgánico divalente; (ii) R^{11} es hidrógeno o un grupo alquilo; (iii) R^{10} es hidrógeno o un grupo alquilo; y (iv) m se selecciona de 0, 1 y 2.

Los ejemplos de mercaptosilanos adecuados para su uso en la preparación de los silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre adecuados para su uso en la presente descripción, incluyen, y- mercaptopropiltrimetoxisilano, y- mercaptopropiltriethoxisilano, y- mercaptopropilmetildimetoxisilano, y-mercaptopropilmetildietoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano, y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

5

Un compuesto terminado en alqueno usado para preparar un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre adecuado para su uso en la presente descripción puede comprender un compuesto que tiene tres grupos alqueno terminales, como es el caso con los compuestos de trieno mencionados anteriormente.

10

Los ejemplos ilustran métodos adecuados para producir los silanos etilénicamente insaturados que contienen azufre adecuados para su uso en la presente descripción. Un compuesto terminado en alqueno puede comprender un compuesto que tiene tres grupos alqueno terminales, como uno o más de los compuestos de trieno anteriores, y el mercaptosilano y el compuesto que tiene tres grupos alqueno terminales pueden hacerse reaccionar juntos en cantidades relativas de manera que el producto de reacción resultante teóricamente comprende un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados por molécula.

15

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden comprender un silano etilénicamente insaturado, tal como, por ejemplo, un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que puede mejorar la adhesión de un sellador curado a un sustrato metálico. Como se usa en la presente descripción, el término silano etilénicamente insaturado que contiene azufre se refiere a un compuesto molecular que comprende, dentro de la molécula, (i) al menos un átomo de azufre (S), (ii) al menos uno, en algunos casos al menos dos, enlaces carbono-carbono etilénicamente insaturados, tales como enlaces dobles carbono-carbono (C=C); y (iii) al menos un grupo silano, $-\text{Si}(-\text{R}^{10})_m(-\text{OR}^{11})_3$ -m, donde cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo y otros, y m se selecciona de 0, 1 y 2. Los ejemplos de silanos etilénicamente insaturados se describen en la publicación de la solicitud de los Estados Unidos n.º 2012/0040104.

20

25

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden comprender uno o más de un promotor de adhesión. Puede estar presente uno o más promotores de adhesión adicionales en una cantidad de 0,1 % en peso a 15 % en peso de una composición, menos de 5 % en peso, menos de 2 % en peso o menos de 1 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Los ejemplos de promotores de adhesión incluyen compuestos fenólicos, como la resina fenólica Metilon® y organosilanos, como los silanos epoxídicos, silanos con funcionalidad mercapto o amino, como Silquest® A-187 y Silquest® AI 100. Otros promotores de adhesión útiles son conocidos en la técnica. Un promotor de adhesión puede incluir T-1601, disponible de PRC-DeSoto International.

30

35

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

40

Los rellenos útiles en las composiciones descritas en la presente descripción incluyen los usados comúnmente en la técnica, incluidos los rellenos inorgánicos convencionales, tales como sílice pirógena, carbonato de calcio (CaCO_3), y negro de humo, así como rellenos ligeros. Los rellenos que son sustancialmente transparentes a la radiación ultravioleta, como la sílice pirógena, pueden ser particularmente útiles en algunas realizaciones. Los rellenos ligeros adecuados incluyen, por ejemplo, los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 6 525 168 en la columna 4, líneas 23-55 y los descritos en la publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2010/0041839 A1 en los párrafos [0016] a [0052],

45

Otros rellenos útiles incluyen gel de sílice micronizado, talco y dióxido de titanio. Para aplicaciones en las que es deseable que el sellador curado sea transparente para permitir, por ejemplo, una inspección visual tal como una tapa de sellado transparente, la cantidad de relleno puede ser de 1 % en peso a 30 % en peso. Una tapa de sellado transparente puede comprender, por ejemplo, 1,5 % en peso de relleno. Un mayor contenido de relleno puede ser útil en aplicaciones como el alisado de superficies en las que es deseable raspar o lijar el sellador curado. La elección del relleno se determina, al menos en parte, por el índice de refracción del relleno. Es deseable que el relleno no bloquee la radiación UV y que el relleno transmita y/o disperse internamente la radiación UV reflejada.

50

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden comprender uno o más tipos diferentes de relleno. Los rellenos adecuados incluyen rellenos inorgánicos, tales como negro de carbón y carbonato de calcio (CaCO_3), sílice, polvos poliméricos y rellenos ligeros. Los rellenos ligeros adecuados incluyen, por ejemplo, los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 6 525 168. Una composición puede incluir 5 % en peso a 60 % en peso del relleno o combinación de rellenos, 10 % en peso a 50 % en peso, o de 20 % en peso a 40 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden incluir además uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, aceleradores, retardadores de fuego, promotores de adhesión, disolventes, agentes de enmascaramiento o una combinación de cualquiera de los anteriores. Como puede apreciarse, los rellenos y aditivos empleados en una composición pueden seleccionarse para que sean compatibles entre sí, así como con el componente polimérico, el agente de curado y el catalizador.

60

65

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden incluir partículas de relleno de baja densidad. Como se usa en la presente descripción, baja densidad, cuando se usa con referencia a tales partículas significa que las

partículas tienen un peso específico de no más de 0,7, o no más de 0,25, o no más de 0,1. Las partículas de relleno ligeras adecuadas a menudo se dividen en dos categorías: microesferas y partículas amorfas. La gravedad específica de las microesferas puede estar en el intervalo de 0,1 a 0,7 e incluye, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliacrilatos y poliolefinas, y microesferas de sílice que tienen tamaños de partículas en el intervalo de 5 micras a 100 micras y una gravedad específica de 0,25 (Eccospheres®). Otros ejemplos incluyen microesferas de alúmina/sílice que tienen tamaños de partículas en el intervalo de 5 micras a 300 micras y una gravedad específica de 0,7 (Fillite[®]), microesferas de silicato de aluminio que tienen un peso específico de 0,45 a 0,7 (Z-Light®), microesferas de copolímero de polivinilideno recubiertas de carbonato de calcio que tienen un peso específico de 0,13 (Dualite® 6001AE) y microesferas de copolímero de acrilonitrilo recubierto de carbonato de calcio como Dualite® E135 que tiene un tamaño de partícula promedio de 40 pm y una densidad de 0,135 g/cc (Henkel). Los rellenos adecuados para disminuir la gravedad específica de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas tales como las microesferas Expancel® (disponibles de AkzoNobel) o las microesferas de polímero de baja densidad Dualite® (disponibles de Henkel).

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden incluir partículas de relleno ligeras que comprenden una superficie exterior recubierta con un recubrimiento delgado, como las descritas en la publicación de los Estados Unidos n.º 2010/0041839.

Un relleno de baja densidad puede comprender menos de 2 % en peso de una composición, menos de 1,5 % en peso, menos de 1,0 % en peso, menos de 0,8 % en peso, menos de 0,75 % en peso, menos de 0,7 % en peso o menos de 0,5 % en peso de una composición, donde el % en peso se basa en el peso total de sólidos secos de la composición.

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden comprender al menos un relleno que es efectivo para reducir la gravedad específica de la composición. La gravedad específica de una composición puede ser de 0,8 a 1, de 0,7 a 0,9, de 0,75 a 0,85 o 0,8. La gravedad específica de una composición puede ser inferior a 0,9, inferior a 0,8, inferior a 0,75, inferior a 0,7, inferior a 0,65, inferior a 0,6 o inferior a 0,55.

Una composición también puede incluir cualquier cantidad de aditivos según se desee. Los ejemplos de aditivos adecuados incluyen plastificantes, pigmentos, tensioactivos, promotores de adhesión, agentes tixotrópicos, retardadores de fuego, agentes de enmascaramiento y aceleradores (tales como aminas, que incluyen 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano, DABCO®) y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Cuando se usan, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad en el intervalo, por ejemplo, de 0 % en peso a 60 % en peso. Un aditivo puede estar presente en una composición en una cantidad en el intervalo de 25 % en peso a 60 % en peso.

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden incluir un relleno fotoactivo. Como se usa en la presente descripción, el término "relleno fotoactivo" se refiere a un relleno que comprende un material que es fotoexcitable tras la exposición a, y absorción de radiación ultravioleta y/o visible. Un material fotoactivo es un material que, cuando se expone a la luz que tiene una energía más alta que la brecha de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia del cristal, provoca la excitación de los electrones en la banda de valencia para producir un electrón de conducción, dejando así un agujero atrás en la banda de valencia particular. Los ejemplos de rellenos fotoactivos adecuados para su uso en las composiciones descritas en la presente descripción incluyen óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, óxido de zinc, óxido de estaño, óxido férrico, trióxido de dibismuto, trióxido de tungsteno, dióxido de titanio (incluyendo las formas cristalinas de brookita, anatasa y/o rutilo de dióxido de titanio) y mezclas de los mismos.

Una composición puede incluir 1 por ciento en peso a 60 por ciento en peso del relleno o combinación de rellenos, tal como 10 por ciento en peso a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, siempre que la presencia de tales rellenos en tales cantidades no cause un efecto perjudicial significativo en el rendimiento de la composición.

Una composición puede incluir una cantidad de relleno suficiente para permitir el raspado del sellador curado, tal como mediante lijado. Lijar el sellador curado puede ser útil en aplicaciones en las que el sellador se usa para alisar defectos superficiales tales como depresiones, abolladuras o espacios vacíos. Lijar el sellador curado puede ser útil para alisar el sellador curado para que se corresponda con el contorno de la superficie a la que se aplicó el sellador. Esto puede ser particularmente importante en aplicaciones en las que es deseable tener una superficie aerodinámicamente lisa.

Además de los constituyentes anteriores, una composición de la descripción puede incluir opcionalmente uno o más de los siguientes: tixotrópicos, promotores de adhesión convencionales, retardantes, disolventes y agentes de enmascaramiento, entre otros componentes. Sin embargo, al seleccionar los componentes, los componentes en combinación pueden seleccionarse para permitir la inspección visual a través del sellador curado y el curado UV a una profundidad adecuada, además de permitir que el sellador curado cumpla con los requisitos del sellador aeroespacial.

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

Los retardantes, como el ácido esteárico, también se usan a menudo en una cantidad de 0,1 a 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Los promotores de adhesión convencionales, si se emplean, a menudo están presentes en una cantidad de 0,1 a 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Tales promotores de adhesión adecuados incluyen los fenólicos, tales como resina fenólica Methylon® disponible de Occidental Chemicals,

y organosilanos, tales como silanos con funcionalidad epoxi, mercapto o amino, tales como Silquest® A-187, Silquest® AI 100, Silquest® AI 102 disponible de Momentive Performance Materials. Los agentes de enmascaramiento, tal como la fragancia de pino u otros aromas, que son útiles para cubrir cualquier olor de bajo nivel de la composición, a menudo están presentes en una cantidad de 0,1 a 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

5

Una composición proporcionada por la presente descripción puede comprender un plastificante tal como un diluyente reactivo, que, al menos en algunos casos, puede permitir que la composición incluya polímeros que tienen una T_g más alta de lo que normalmente sería útil en un sellador aeroespacial.

10

Es decir, el uso de un plastificante puede reducir efectivamente la T_g de la composición, y así aumentar la flexibilidad a baja temperatura de la composición curada más allá de lo que cabría esperar sobre la base de la T_g del polímero solo. Los plastificantes que son útiles en las composiciones de la presente descripción pueden incluir, por ejemplo, un hidrocarburo lineal. El plastificante o combinación de plastificantes puede comprender de 1 a 40 por ciento en peso, tal como de 1 a 10 por ciento en peso de la composición. Dependiendo de la naturaleza y la cantidad de plastificante(s) usados en la composición, pueden usarse los polímeros de la descripción que tienen valores de T_g de hasta $-50\text{ }^\circ\text{C}$, tal como hasta $-55\text{ }^\circ\text{C}$.

15

Una composición puede comprender además uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol isopropílico, en una cantidad en el intervalo, por ejemplo, de 0 a 15 por ciento en peso basado en el peso total de la composición, tal como menos de 15 por ciento en peso y, en algunos casos, menos de 10 por ciento en peso. Sin embargo, las composiciones de la presente descripción pueden estar sustancialmente libres o, en algunos casos, completamente libres, de cualquier disolvente, tal como un disolvente orgánico o un disolvente acuoso, es decir, agua. La composición establecida de forma diferente de la presente descripción puede ser sustancialmente 100 % de sólidos.

20

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden incluir un prepolímero adicional que contiene azufre terminado en tiol tal como, por ejemplo, un polisulfuro terminado en tiol y/o un poliformal que contiene azufre terminado en tiol.

25

Las composiciones de alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado proporcionadas por la presente descripción pueden usarse como un iniciador promotor de la adhesión. Las composiciones también pueden mejorar la resistencia a la corrosión de una superficie.

30

Las composiciones de alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado pueden proporcionarse como una solución. Una solución puede comprender alcohol y agua. Puede seleccionarse un disolvente de modo que cuando la composición se aplica a una superficie, la película delgada se seca a temperatura ambiente en menos de 15 minutos, en menos de 30 minutos, en menos de 45 minutos o en menos de 60 minutos.

35

Para aplicar la imprimación promotora de la adhesión, primero se puede limpiar una superficie mediante cualquier método apropiado. Por ejemplo, la superficie puede limpiarse con disolvente mediante el uso de una gasa de algodón y disolvente L628 (disponible de PRC-DeSoto International Inc.) o cualquier otro disolvente de limpieza de sustrato apropiado.

40

Un grosor de película seca puede ser inferior a 500 nm, inferior a 250 nm o inferior a 100 nm. Un grosor de película seca puede ser de 1 nm a 500 nm, de 1 nm a 300 nm, de 1 nm a 250 nm o de 50 nm a 250 nm.

45

La superficie puede ser una superficie metálica, una superficie de polímero, un recubrimiento u otra superficie adecuada. Los ejemplos de superficies adecuadas incluyen acero inoxidable AMS 5513, aluminio anodizado con ácido sulfúrico AMS 2471, composición de titanio C AMS 4911, aluminio Alclad 2024 T3 QQA 250/5, poliuretano CA8000, poliuretano CA8000 raspado, imprimación epoxi PR205, aluminio QQA 250/12, aluminio QQA 250/13, imprimación AMS-C-27725, imprimación epoxi MIL-PRF-23377 y Alodine® 1200. Estas superficies representan superficies que se encuentran en la industria aeroespacial.

50

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden usarse, por ejemplo, como recubrimientos de imprimación entre un sustrato y una composición polimérica curable suprayacente tal como una composición sellante, de recubrimiento, encapsulante o de embebido. Un sellador incluye una composición capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones operativas, como la humedad y la temperatura, y bloquear al menos parcialmente la transmisión de materiales, como agua, combustible y otros líquidos y gases. Una composición de recubrimiento incluye un recubrimiento que se aplica a la superficie de un sustrato, por ejemplo, para mejorar las propiedades del sustrato, como la apariencia, adhesión, humectabilidad, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, resistencia al combustible y/o resistencia a la abrasión. Se puede usar un sellador para sellar superficies, superficies lisas, rellenar espacios vacíos, sellar juntas, sellar aberturas y otros elementos. Una composición de embebido incluye un material útil en un conjunto electrónico para proporcionar resistencia a golpes y vibraciones y para excluir la humedad y los agentes corrosivos. Las composiciones sellantes proporcionadas por la presente descripción pueden ser útiles, por ejemplo, como selladores aeroespaciales y como recubrimientos para tanques de combustible.

55

60

Las composiciones que contienen prepolímeros de politioéter terminados en tiol, agentes de curado epoxídicos y catalizadores de amina latente pueden formularse como selladores.

65

Las composiciones, tales como selladores, pueden proporcionarse como composiciones de múltiples paquetes, tales como composiciones de dos paquetes, en donde un paquete comprende uno o más prepolímeros de politioéter terminados en tiol y uno o más catalizadores de amina latente y un segundo paquete comprende uno o más agentes de curado epoxi. Pueden agregarse aditivos y/u otros materiales a cualquier paquete según se desee o sea necesario. Los dos paquetes pueden combinarse y mezclarse antes de su uso. La vida útil de uno o más epóxidos y politioéteres terminados en tiol mezclados puede ser de al menos 48 horas, al menos 72 horas, al menos 96 horas o al menos 120 horas, donde la vida útil se refiere al período de tiempo en que la composición mezclada sigue siendo viable después del mezclado. Como se usa en la presente descripción, la vida útil también se refiere al tiempo de trabajo de una composición. Como se ilustra en la Tabla 3, el tiempo de trabajo útil puede definirse como el punto durante el curado en el que hay una ligera gelificación pero el sellador todavía es móvil y untable. La vida útil puede ser de 25 horas a 100 horas, de 30 horas a 90 horas, o de 40 horas a 80 horas. Una composición proporcionada por la presente descripción puede curar a una superficie libre de pegajosidad a temperatura ambiente dentro de 50 horas a 200 horas, de 75 horas a 175 horas, o de 100 horas a 200 horas. Una composición proporcionada por la presente descripción puede curar hasta una dureza Shore A de 20 A a temperatura ambiente dentro de 50 horas a 200 horas, de 75 horas a 175 horas, o de 100 horas a 200 horas.

Una composición sellante puede contener de 30 % a 70 % en peso de un prepolímero de politioéter terminado en tiol, de 35 % en peso a 65 % en peso, de 40 % en peso a 60 % en peso o de 45 % en peso a 55 % en peso de un prepolímero de politioéter terminado en tiol. Una composición sellante contiene de 2 % en peso a 12 % en peso de un agente de curado epoxi, de 3 % en peso a 11 % en peso, de 4 % en peso a 10 % en peso, o de 5 % en peso a 9 % en peso de un agente de curado epoxi. Una composición sellante puede contener de 0,2 % en peso a 6 % en peso de un catalizador de amina latente, de 0,3 % en peso a 5 % en peso, de 0,4 % en peso a 4 % en peso, y de 0,5 % en peso a 3 % en peso de un catalizador de amina latente. En cada una de estas composiciones, el % en peso se refiere al peso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones, incluidos los selladores, proporcionadas por la presente descripción pueden aplicarse a cualquiera de una variedad de sustratos. Los ejemplos de sustratos a los que se puede aplicar una composición incluyen metales tales como titanio, acero inoxidable y aluminio, cualquiera de los cuales puede ser anodizado, imprimado, recubierto con cromato o recubierto con un compuesto orgánico; epoxi; uretano; grafito; compuesto de fibra de vidrio; Kevlar®; acrílicos; y policarbonatos. Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden aplicarse a un recubrimiento sobre un sustrato, tal como un recubrimiento de poliuretano.

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden aplicarse directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior mediante cualquier proceso de recubrimiento adecuado.

Además, se proporcionan métodos para sellar una abertura mediante el uso de una composición proporcionada por la presente descripción. Estos métodos comprenden, por ejemplo, aplicar una composición proporcionada por la presente descripción a una superficie para sellar una abertura, y curar la composición. Un método para sellar una abertura puede comprender aplicar una composición sellante proporcionada por la presente descripción a superficies que definen una abertura y curar el sellante, para proporcionar una abertura sellada.

Una composición puede curarse en condiciones ambientales, donde las condiciones ambientales se refieren a una temperatura de 20 °C a 25 °C, y a la humedad atmosférica. Una composición puede curarse en condiciones que abarcan una temperatura de 0 °C a 100 °C y una humedad de 0 % de humedad relativa a 100 % de humedad relativa. Una composición puede curarse a una temperatura más alta tal como al menos 30 °C, al menos 40 °C o al menos 50 °C. Una composición puede curarse a temperatura ambiente, por ejemplo, 25 °C.

Cuando se cura a temperatura ambiente, un sellador proporcionado por la presente descripción puede curar a una superficie libre de pegajosidad dentro de 50 horas a 200 horas después de que los componentes del sellador se mezclen, dentro de 50 horas a 150 horas, dentro de 50 horas a 150 horas, o dentro de 100 horas a 200 horas.

Cuando se cura a temperatura ambiente, un sellador proporcionado por la presente descripción puede curar hasta una dureza de al menos Shore A 20 dentro de 50 horas a 250 horas después de que los componentes del sellador se mezclen, dentro de 50 horas a 200 horas, dentro de 50 horas a 150 horas, o dentro de 100 horas a 200 horas.

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción pueden curarse rápidamente al final del tiempo de trabajo. Por ejemplo, un sellador puede curar, a temperatura ambiente, a una superficie libre de pegajosidad dentro de 24 horas posteriores al tiempo en que el sellador ya no es viable (fin del tiempo de trabajo), dentro de 36 horas o dentro de 48 horas. Un sellador puede curar, a temperatura ambiente, hasta una dureza Shore A de 20 A dentro de 24 horas posteriores al tiempo en que el sellador ya no es viable (fin del tiempo de trabajo), dentro de 36 horas o dentro de 48 horas.

El tiempo para formar un sello viable usando las composiciones curables de la presente descripción puede depender de varios factores que pueden apreciar los expertos en la técnica, y según lo definido por los requisitos de las normas y especificaciones aplicables. En general, las composiciones curables de la presente descripción pueden desarrollar una capacidad de adherencia dentro de 24 horas a 30 horas, y el 90 % de la capacidad de adherencia completa se desarrolla de 2 días a 3 días después de mezclar y aplicar a una superficie. En general, la capacidad de adherencia completa, así como otras propiedades de las composiciones curadas de la presente descripción, pueden desarrollarse completamente

dentro de los 7 días posteriores al mezclado y aplicación de una composición curable a una superficie.

Los selladores proporcionados por la presente descripción pueden usarse para sellar la superficie en vehículos de aviación y aeroespaciales. Los selladores pueden usarse para sellar aberturas tales como las aberturas asociadas con tanques de combustible. Para sellar una abertura, se puede aplicar un sellador a una superficie o una o más superficies que definen una abertura y dejar curar el sellador para sellar la abertura.

Las composiciones de la presente descripción pueden tener una T_g cuando se cura no mayor que $-55\text{ }^\circ\text{C}$, como no mayor que $-60\text{ }^\circ\text{C}$, o, en algunos casos, no mayor que $-65\text{ }^\circ\text{C}$.

Como se describió anteriormente, los métodos de la presente descripción comprenden exponer la composición sellante no curada descrita anteriormente a radiación actínica para proporcionar un sellador curado. Los ejemplos en la presente descripción describen condiciones adecuadas para realizar esta etapa del método. En algunas realizaciones de la presente descripción, la reacción tiol-eno, que forma el sellador curado, se efectúa irradiando una composición no curada que comprende: (a) un polioéter terminado en tiol (como cualquiera de los descritos anteriormente); y (b) un compuesto terminado en alqueno, con radiación actínica. Como se usa en la presente descripción, "radiación actínica" abarca la radiación con haz de electrones (EB), radiación ultravioleta (UV) y luz visible. En muchos casos, la reacción tiol-eno se efectúa mediante irradiación de la composición con luz UV y, en tales casos, como se describe en la presente descripción, la composición a menudo comprende además un fotoiniciador, entre otros ingredientes opcionales.

[231] La radiación ultravioleta de cualquier fuente adecuada que emite luz ultravioleta que tiene una longitud de onda en el intervalo, por ejemplo, de 180 nanómetros a 400 nanómetros, puede emplearse para iniciar la reacción de tiol-eno descrita anteriormente y así formar el sellador curado. Las fuentes adecuadas de luz ultravioleta son generalmente conocidas e incluyen, por ejemplo, arcos de mercurio, arcos de carbono, lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de mercurio de presión media, lámparas de mercurio de alta presión, arcos de plasma de flujo en remolino y diodos emisores de luz ultravioleta. Ciertas realizaciones de las composiciones de la descripción pueden exhibir un excelente grado de curado en el aire a una exposición de energía relativamente baja a la luz ultravioleta.

En algunos casos, se puede lograr el curado con UV de las composiciones de la presente descripción a profundidades de hasta 2 pulgadas o más. Esto significa que los selladores curados que tienen un grosor de 2 pulgadas o más, y que tienen propiedades sellantes deseables descritas en la presente descripción, pueden obtenerse mediante la exposición de las composiciones descritas en la presente descripción a radiación actínica, como la radiación ultravioleta, en el aire con una exposición a energía relativamente baja.

Una fuente de luz UV puede tener un pico de emisión en el intervalo de 250 nm a 400 nm y en cualquier longitud de onda o combinación de longitudes de onda entre 250 nm y 400 nm. Por ejemplo, las fuentes UV útiles incluyen vapor de mercurio (250 nm a 400 nm; 600 mW/cm²) y Phoseon Firefly™ (ajuste 395 nm; >1000 mW/cm²).

Las composiciones pueden incluir sellador, recubrimiento y/o composiciones de encapsulado eléctrico. Como se usa en la presente descripción, el término "composición sellante" se refiere a una composición que es capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir las condiciones atmosféricas, como la humedad y la temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, como agua, combustible y otros líquidos y gases. Una composición sellante de la presente descripción puede ser útil, por ejemplo, como selladores aeroespaciales y recubrimientos para tanques de combustible.

Los selladores producidos de acuerdo con los métodos de la presente descripción pueden ser resistentes al combustible. Como se usa en la presente descripción, el término "resistente al combustible" significa que un sellador tiene un volumen porcentual de hinchamiento no mayor que 40 %, en algunos casos no mayor que 25 %, en algunos casos no mayor que 20 %, en otros casos no mayor que 10 %, después de la inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiente en el fluido de referencia para aeronaves (JRF) Tipo 1 de acuerdo con métodos similares a los descritos en ASTM D792 o AMS 3269. El fluido de referencia para aeronaves JRF Tipo I, como se usa en la presente descripción para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (ver AMS 2629, emitida el 1 de julio de 1989), § 3.1.1 y siguientes, disponible de SAE (Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA).

Los selladores producidos de acuerdo con la presente descripción pueden tener un alargamiento de al menos 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 250 psi cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de prueba AS5127 / 1, § 7.7.

Los selladores producidos de acuerdo con la presente descripción pueden tener una resistencia al desgarro de al menos 25 libras por pulgada lineal (pli) o más cuando se mide de acuerdo con ASTM D624 Die C.

Las composiciones curables por UV proporcionadas por la presente descripción pueden usarse en tapas de sellado preformadas, que se usan para sellar sujetadores tales como los usados en tanques de combustible de aviones. Cuando se coloca sobre un sujetador y se cura, las tapas de sellado preformadas permiten la inspección visual del sello entre el sujetador y la composición curada. Los métodos para fabricar tapas de sellado premezcladas y congeladas usando composiciones de polímeros de polioéter se describen en la patente de Estados Unidos n.º 7,438,974, publicación de la

solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0284359, publicación de la solicitud de la solicitud de Estados Unidos n.º 2012/0040104, publicación de la solicitud de la solicitud de Estados Unidos n.º 2012/0040103, y publicación de la solicitud de la solicitud de Estados Unidos n.º 2015/0086726. Pueden usarse métodos similares a los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 7 438 974, para preparar y usar las tapas de sellado curables por UV proporcionadas por la presente descripción.

Una tapa de sellado preformada comprende una carcasa preformada que comprende una composición sellante que está curada al menos parcialmente y que define una cavidad. La cavidad se rellena con una cantidad de una composición sellante al menos parcialmente no curada. La composición que forma la carcasa preformada puede ser cualquier composición sellante adecuada que sea visualmente transparente y que sea transmisor a la radiación UV. La composición que forma la carcasa preformada puede comprender una composición curable por UV proporcionada por la presente descripción. La composición está al menos parcialmente curada suficiente para mantener la integridad de la carcasa para facilitar la manipulación. En tales realizaciones, la composición que forma la carcasa preformada puede curarse después del montaje de la tapa de sellado preformada en un sujetador, ya sea por el mismo u otro mecanismo de curado que la composición que rellena la cavidad. La composición que forma la carcasa preformada se puede curar completamente antes de que se rellene la cavidad.

La carcasa preformada puede prepararse, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, moldeo por compresión u otro método apropiado. La carcasa puede tener cualquier grosor adecuado suficiente para retener una composición sellante dentro de la cavidad y para facilitar la manipulación y el montaje. La carcasa puede tener un grosor de 1/32 pulgadas, 1/16 pulgadas, 1/8 pulgadas o 1/4 pulgadas. Las dimensiones de una carcasa preformada dependen, al menos en parte, de las dimensiones del sujetador que se pretende sellar, de modo que la tapa de sellado preformada cubra completamente el sujetador y proporcione una superficie para la adhesión a un sustrato al que está unido el sujetador.

De manera similar, una carcasa preformada puede tener cualquier forma adecuada suficiente para cubrir un sujetador y proporcionar un sello a un sustrato al que está unido el sujetador. Por ejemplo, una carcasa preformada puede comprender una primera parte destinada a encajar sobre un sujetador y definir una cavidad interna en forma de una cúpula o un tubo cubierto por una cúpula. Una carcasa preformada puede incluir una segunda parte, opuesta a la cúpula o tapa, con una sección acampanada que puede estrecharse hasta una sección configurada para ajustarse a un sustrato, y que está destinada a montarse en un sustrato.

Esta sección también define la abertura a la cavidad. El sustrato sobre el cual está montado el sujetador puede ser plano o puede tener otras formas, como curvado o arqueado. En tales casos, la sección acampanada de la carcasa preformada puede configurarse para tener la misma forma o una forma similar a la del sustrato en el que se va a montar la tapa de sellado preformada.

Un método para fabricar un sellador puede comprender (1) formar una primera composición sellante en una forma preformada que comprende una cavidad; (2) curar al menos parcialmente el primer sellador; (3) rellenar la cavidad con una segunda composición sellante; y (4) mantener la segunda composición sellante al menos parcialmente no curada. La primera composición sellante y la segunda composición sellante pueden ser visualmente transparentes; y la primera composición sellante y la segunda composición sellante comprenden: (i) un polioéter terminado en tiol; y (ii) un compuesto terminado en alqueno, tal como un compuesto terminado en alqueno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto polialílico. Los métodos comprenden además mantener la segunda composición sellante al menos parcialmente no curada.

Mantener la segunda composición sellante al menos parcialmente no curada puede comprender proteger la segunda composición sellante de la radiación ultravioleta.

La formación de la primera composición sellante puede comprender comprimir la primera composición sellante a un grosor predeterminado.

La formación de la primera composición sellante puede comprender formar la primera composición sellante en una carcasa cóncava que tiene una cavidad interna; y rellenar la cavidad comprende rellenar la cavidad interna con el segundo sellador.

La viscosidad del segundo sellador no curado que rellena la cavidad puede ser tal que no fluya fácilmente fuera de la cavidad durante el uso, por ejemplo, cuando la tapa de sellado se invierte y se coloca sobre un sujetador. La viscosidad también es tal que el sellador no curado se ajusta al sujetador durante el montaje y no atrapa bolsas de aire o burbujas. Cuando se coloca sobre un sujetador, una tapa de sellado se puede bajar lentamente sobre un sujetador y rotar suavemente para distribuir el sellador no curado en la superficie del sujetador y gradualmente por completo sobre una tapa de sellado para evitar el atrapamiento de bolsas de aire. La viscosidad del segundo sellador no curado puede ser de 5000 poises a 15 000 poises, de 7500 poises a 12 500 poises, o 10 000 poises.

Después de la fabricación y del curado al menos parcial o total de una carcasa preformada, la carcasa preformada se rellena con una segunda composición sellante no curada. La segunda composición sellante no curada comprende una composición curable por UV proporcionada por la presente descripción. La composición que forma la carcasa preformada

y que rellena la cavidad puede ser una composición curable por UV proporcionada por la presente descripción, o puede ser la misma composición. La composición que rellena la cavidad puede estar parcialmente curada o no estar curada.

Antes del uso, como durante el almacenamiento y el envío, una tapa de sellado preformada que comprende la cubierta y la cavidad rellena con el sellador al menos parcialmente no curada puede almacenarse en condiciones protegidas de la radiación UV para evitar el curado de al menos la composición que rellena la cavidad. En realizaciones en las que la carcasa preformada está completamente curada o comprende una composición curable por UV, las condiciones de temperatura y humedad del entorno de almacenamiento y transporte no afectan, en general, al curado de las composiciones.

Antes del montaje, las tapas de sellado preformadas pueden eliminarse de la protección UV. Para sellar un sujetador, se coloca una tapa de sellado preformada sobre el sujetador, se coloca o presiona sobre la superficie del sustrato y se expone a radiación UV para curar la composición de relleno de la cavidad. Antes de aplicar la tapa de sellado preformada sobre el sujetador, el sujetador puede limpiarse con un disolvente y una composición de imprimación de alcoxilano parcialmente reaccionado proporcionada por la presente descripción aplicada al sujetador y dejar que se seque. Además, antes del curado, la interfaz entre el sujetador y la composición sellante y entre el sustrato y la composición sellante puede inspeccionarse visualmente para garantizar que la interfaz entre el sujetador, el sustrato y la composición sellante esté libre de huecos, bolsillos, y/o separaciones. Si se observan tales huecos, bolsillos y/o separaciones, la tapa de sellado preformada puede reposicionarse de manera que se eliminen los defectos, o puede desprenderse, y montar una nueva tapa de sellado preformada en el sujetador.

Los selladores curables por UV proporcionados por la presente descripción pueden usarse para rellenar y planarizar defectos superficiales tales como depresiones, abolladuras, juntas y espacios vacíos. La superficie de la aeronave puede contener miles de sujetadores y muchas juntas y espacios vacíos entre paneles. Por ejemplo, los sujetadores que sujetan los paneles exteriores de las aeronaves a menudo se avellan y se adhieren a superficies internas conductoras. Es deseable que las depresiones avellanadas estén planarizadas para mejorar la aerodinámica de la estructura y también estén aisladas eléctricamente. Además, puede haber uniones entre montajes y espacios vacíos entre paneles adyacentes que son deseables para rellenar para mejorar la aerodinámica de la superficie y aislarla eléctricamente. Estos y otros objetivos pueden lograrse mediante el uso de los selladores curables por UV descritos en la presente descripción.

[251] Las depresiones superficiales en un sustrato aeroespacial, que resultan, por ejemplo, de sujetadores avellanados o abolladuras, pueden rellenarse aplicando un sellador curable por UV proporcionado por la presente descripción y mediante la exposición del sellador aplicado a la radiación UV para curar el sellador. Antes de aplicar el sellador sobre el sujetador, el sujetador puede limpiarse con un disolvente y una composición de imprimación de alcoxilano parcialmente reaccionado proporcionada por la presente descripción aplicada al sujetador y se deja secar. El sellador puede aplicarse a la depresión con un aplicador como una jeringa, cartucho, extrusora o espátula en una cantidad suficiente para rellenar la depresión y alisarla. El sellador aplicado se puede alisar, por ejemplo, al esparcir o aplicar una placa en la parte superior del sellador. La placa puede ser transparente a la radiación UV, como una placa de vidrio o una lámina de plástico como una lámina de polietileno, lo que permite así aplicar presión al sellador durante el curado. El sellador aplicado puede exponerse a la radiación UV para curar el sellador. Si se usa, la placa de presión transmisora de UV puede eliminarse para proporcionar una superficie aerodinámicamente lisa. En ciertos métodos, puede ser necesario eliminar el exceso de sellador o de otro modo alisar la interfaz entre el borde del sellador curado y el sustrato de la aeronave. Esto puede lograrse, por ejemplo, mediante lijado de la superficie usando, por ejemplo, un papel abrasivo, como papel de lija húmedo/seco de 400 granos.

Pueden usarse métodos similares para rellenar los espacios vacíos entre paneles u otros elementos superficiales.

Dichos métodos pueden usarse durante el montaje de la aeronave o durante las operaciones de reparación y reemplazo. En general, la superficie de la aeronave, incluido el sellador curable con UV curado, se pinta antes de su uso.

Para aplicaciones de selladores aeroespaciales, puede ser deseable que un sellador que incluya un sellador multicapa que incluya un imprimador de alcoxilano parcialmente reaccionado y un sellador a base de tiol-eno suprayacente cumpla con los requisitos de Mil-S-22473E (Sellador Grado C) con un grosor curado de 20 milésimas de pulgada, exhiben un alargamiento superior al 200 %, una resistencia a la tracción superior a 250 psi y excelente resistencia al combustible, y mantienen estas propiedades en un amplio rango de temperatura de -67 °F a 360 °F. En general, la apariencia visual del sellador no es un atributo importante. Antes del curado, es deseable que los componentes mezclados tengan un tiempo de trabajo útil o una vida útil de al menos 24 horas y un tiempo de curado sin pegajosidad a temperatura ambiente dentro de las 24 horas posteriores a la vida útil. El tiempo de trabajo útil o la vida útil se refiere al período de tiempo en que la composición permanece viable para la aplicación a temperatura ambiente después de que se libera el catalizador.

Las composiciones curadas descritas en la presente descripción, tales como selladores curados, exhiben propiedades aceptables para uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, es deseable que los selladores utilizados en aplicaciones de aviación y aeroespaciales exhiban las siguientes propiedades: resistencia al desprendimiento mayor de 20 libras por pulgada lineal (pli) en sustratos de la Especificación de material aeroespacial (AMS) 3265B determinados en condiciones secas, después de la inmersión en tipo JRF I durante 7 días, y después de la inmersión en una solución de NaCl al 3 % de acuerdo con las especificaciones de prueba AMS 3265B; resistencia a la tracción entre 300 libras por pulgada cuadrada

(psi) y 400 psi; resistencia al desgarro mayor de 50 libras por pulgada lineal (pli); alargamiento entre 250 % y 300 %; y dureza superior a 40 durómetro A. Estas y otras propiedades sellantes curadas apropiadas para aplicaciones de aviación y aeroespaciales se describen en AMS 3265B. También es deseable que, una vez curadas, las composiciones de la presente descripción utilizadas en aplicaciones de aviación y aeronaves exhiban un aumento porcentual en el volumen no mayor del 25 % después de la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y presión ambiental en tipo JRF I. Otras propiedades, rangos y/o umbrales pueden ser apropiados para otras aplicaciones de selladores.

Las composiciones proporcionadas por la presente descripción son resistentes al combustible. Como se usa en la presente descripción, el término "resistente al combustible" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, como un sellador, que exhibe un porcentaje de hinchamiento en volumen de no más del 40 %, en algunos casos no más del 25 %, en algunos casos no más del 20 %, en otros casos no más del 10 %, después de inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiente en el tipo de fluido de referencia de chorro (JRF) I de acuerdo con métodos similares a los descritos en ASTM D792 (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales) o AMS 3269 (Especificación de materiales aeroespaciales). El Fluido de Referencia de Jet JRF Tipo I, como se emplea para determinar la resistencia del combustible, tiene la siguiente composición: tolueno: 28 % ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 % ± 1 % en volumen; isooctano: 38 % ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: 1 % ± 0.005 % por volumen (ver AMS 2629, emitido el 1 de julio de 1989, § 3.1.1, etc., disponible de SAE (Society of Automotive Engineers)).

Las composiciones proporcionadas en este documento pueden proporcionar un producto curado, como un sellador, que exhibe un alargamiento a la tracción de al menos 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 400 psi cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en AMS 3279, § 3.3.17.1, prueba procedimiento AS5127 / 1, § 7.7.

Los selladores curados proporcionados por la presente descripción pueden cumplir los criterios de rendimiento de SAE AS5127/1B, que incluyen propiedades tales como hinchamiento de combustible, pérdida de peso, dureza, resistencia a la tracción, alargamiento, resistencia al desprendimiento y resistencia al cizallamiento. Estos criterios de rendimiento se resumen en la Tabla 14 de la presente descripción.

Un sellador curado que comprende una composición proporcionada por la presente descripción puede cumplir o exceder los requisitos para selladores aeroespaciales como se establece en AMS 3277.

También se describen aberturas y superficies, incluidas las aberturas y superficies de vehículos aeroespaciales, selladas con composiciones proporcionadas por la presente descripción.

La presente invención se refiere a los siguientes aspectos;

1. Una composición que comprende:

alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(i) un alcoxisilano con funcionalidad amino;

(ii) un alcoxisilano organofuncional, el grupo orgánico es reactivo con un grupo tiol; y

(iii) agua; y un alcohol.

2. La composición del aspecto 1, en donde el alcoxisilano organofuncional se selecciona de un alcoxisilano con funcionalidad epoxi, un alcoxisilano con funcionalidad alqueniilo, un alcoxisilano con funcionalidad acrilato, un alcoxisilano con funcionalidad metacrilato y una combinación de cualquiera de los anteriores.

3. La composición del aspecto 1, en donde el alcoxisilano con funcionalidad amino comprende un bis(alcoxisilano) con funcionalidad amino.

4. La composición del aspecto 1, en donde el alcoxisilano organofuncional se selecciona de un alcoxisilano con funcionalidad alqueniilo y un silano con funcionalidad epoxi.

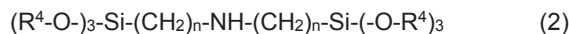
5. La composición del aspecto 4, en donde el alcoxisilano organofuncional se selecciona de P- (3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano e y-glicidioxipropiltrimetoxisilano.

6. La composición del aspecto 1, en donde el alcoxisilano organofuncional se selecciona de un mono(alcoxisilano) organofuncional, un bis(alcoxisilano) organofuncional, un tris(alcoxisilano) organofuncional y una combinación de cualquiera de los anteriores.

7. La composición del aspecto 1, en donde el alcoxisilano con funcionalidad amino se selecciona de un mono(alcoxisilano) con funcionalidad amino, un bis(alcoxisilano) con funcionalidad amino y una combinación de los

mismos.

8. La composición del aspecto 1, en donde el alcoxisilano con funcionalidad amino se selecciona de un mono(alcoxisilano) con funcionalidad amino que tiene la estructura de Fórmula (1), un di(alcoxisilano) con funcionalidad amino que tiene la estructura de Fórmula (2), y combinación de los mismos.



10

en donde,

n se selecciona de 1, 2 y 3;

15 cada R⁵ se selecciona independientemente de alcanodiilo de C₁₋₆ y un enlace; y

cada R⁴ se selecciona independientemente de alquilo de C₁₋₃.

9. La composición del aspecto 1, en donde el alcoxisilano organofuncional comprende un mono(alcoxisilano) organofuncional que tiene la estructura de Fórmula (3):



25

en donde,

n se selecciona de 1, 2 y 3;

cada R⁶ se selecciona independientemente de -CH=CH₂, -O-C(=O)-CH=CH₂, and -O-C(=O)-C(-CH₃)=CH₂;

30 cada R⁵ se selecciona independientemente de alcanodiilo de C₁₋₆ y un enlace; y

cada R⁴ se selecciona independientemente de alquilo de C₁₋₃.

10. La composición del aspecto 1, en donde el alcoxisilano organofuncional comprende un alcoxisilano con funcionalidad metacrilato.

35

11. La composición del aspecto 10, en donde el alcoxisilano con funcionalidad metacrilato comprende y metacriloxipropiltrimetoxisilano.

40 12. La composición del aspecto 11, en donde la composición se prepara mediante las etapas de:

combinar el alcoxisilano con funcionalidad amino, el alcoxisilano organofuncional, el agua y un alcohol; y

45 calentar la mezcla a una temperatura de 60 °C a 85 °C durante 40 minutos a 80 minutos para proporcionar el alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado.

13. La composición del aspecto 1, en donde los reactivos comprenden una relación molar de agua a grupos alcoxi de 0,9 a 1,1.

50 14. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende de 5 % en peso a 25 % en peso de los alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados, en donde el % en peso se basa en el peso total de la composición.

55 15. Un método para preparar una composición de alcoxisilano organofuncional reaccionada que comprende:

combinar,

un alcoxisilano con funcionalidad amino;

60 un alcoxisilano organofuncional en donde el grupo orgánico es reactivo con un grupo tiol; un alcohol; y

agua, en donde la relación molar de agua a grupos alcoxi es de 0,9 a 1,1; y

65 calentar la mezcla a una temperatura de 60 °C a 85 °C durante 40 minutos a 80 minutos para proporcionar una composición que comprende un alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado.

16. Un método para preparar una composición de alcoxisilano con funcionalidad epoxi parcialmente reaccionado que comprende hacer reaccionar:

un alcoxisilano con funcionalidad amino; un alcoxisilano con funcionalidad epoxi; un alcohol; y agua.

17. Un recubrimiento multicapa que comprende:

un primer recubrimiento que comprende la composición de la reivindicación 1; y

un segundo recubrimiento suprayacente al primer recubrimiento, en donde el segundo recubrimiento se prepara a partir de una composición que comprende grupos tiol reactivos y grupos alqueno reactivos.

18. El recubrimiento multicapa del aspecto 17, en donde el segundo recubrimiento comprende:

un prepolímero de polioéter terminado en tiol; y un agente de curado de polialqueno seleccionado de un compuesto de polialilo, un polivinil éter y una combinación de los mismos, en donde el agente de curado de polialqueno se caracteriza por una funcionalidad promedio de 2 a 3.

19. Un método para sellar una superficie que comprende: proporcionar una superficie;

aplicar la composición de la reivindicación 1 a la superficie; y

secar la composición para proporcionar un recubrimiento de imprimación seco;

aplicar una composición sellante no curada sobre el recubrimiento de imprimación secoa,

en donde la composición sellante no curada comprende grupos tiol reactivos

y grupos alqueno reactivos; y

curar la composición sellante no curada para proporcionar una superficie sellada.

20. El método del aspecto 19, en donde,

el secado comprende permitir que la composición de la reivindicación 1 se seque a temperatura ambiente durante 10 minutos a 60 minutos; y

el curado comprende exponer la composición sellante no curada a la radiación UV.

EJEMPLOS

Las realizaciones proporcionadas por la presente descripción se ilustran adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos, que describen composiciones y selladores proporcionados por la presente descripción, y resultará evidente para los expertos en la técnica que muchas modificaciones, tanto a los materiales como a los métodos, pueden practicarse sin apartarse del alcance de la descripción.

Ejemplo 1

Composiciones de imprimación

Se prepararon diversas composiciones de recubrimiento de imprimación mediante la combinación de los componentes (en gramos) enumerados en la Tabla 1, y al hacer reaccionar las mezclas a una temperatura (como se indica) de 70 °C o sin calentamiento durante 60 minutos a 100 minutos como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones de imprimación.

Ejemplo	Grupo Funcional	A	B	C	D	E	F	G
alcoxisilano* con funcionalidad amino	amino	15	12	9	8	6	6	8,0
Bis(alcoxisilano) con funcionalidad amino **	amino	0	3	3	0	0	2	0
Alcoxisilano organofuncional	metacrilato***	0	0	1,5	0	0	0	0

	alqueno†	0	0	0	7	9	7	0
	epoxi‡	0	0	0	0	0	0	7,0
5	Agua	3,6	3,6	3,6	3,2	3,2	3,2	3,2
	Isopropanol	81,4	81,4	81,4	81,2	81,8	81,8	81,4
10								
	Temperatura, °C	70	70	70	70	70	70	Ligeramente exotérmica

* Silquest™ A-1102, 3-aminopropiltriétoxissilano; Momentive Performance Materials Inc.

15 ** SIB 1824.5, bis(3-triétoxissililpropil)amina; Gelest Inc.

*** Silquest™ A-174-NT, alcoxisilano con funcionalidad acrilato, Momentive Performance Materials Inc.

†Silquest™ Y-15866, alcoxisilano con funcionalidad alqueno; Momentive Performance Materials Inc.

‡Silquest™ A-186, β-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxissilano; Momentive Performance Materials Inc.

20 Cada una de las composiciones de recubrimiento de imprimación tenía un contenido de sólidos de 15 % en peso. El % molar de cada alcoxisilano usado en las composiciones de recubrimiento de imprimación se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Relaciones de alcoxisilano en las composiciones de imprimación.

Imprimador	Relaciones de alcoxisilano (% en mol)		
	Alcoxisilano con funcionalidad amino L-112*	Bis(alcoxisilano) con funcionalidad amino SIB 1824.5 **	Alcoxisilano organofuncional
A	100	0	0
B	67	33	0
C	60	20	20***
D	53	0	47†
E	47	0	53†
F	40	13	47†
G	53	0	47‡

* Silquest™ Al 102, 3-aminopropiltriétoxissilano; Momentive Performance Materials Inc.

** SIB 1824.5, bis(3-triétoxissililpropil)amina; Gelest Inc.

*** Silquest™ A-174-NT, alcoxisilano con funcionalidad acrilato, Momentive Performance Materials Inc.

50 †Silquest™ Y-15866, alcoxisilano con funcionalidad alqueno; Momentive Performance Materials Inc.

‡Silquest™ A-186, β-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxissilano; Momentive Performance Materials Inc.

Ejemplo 2

55 Formulaciones sellantes

La capacidad de las composiciones de alcoxisilano parcialmente reaccionado para servir como imprimadores promotores de la adhesión se evaluó usando una formulación sellante basada en tiol-eno. Los componentes de la formulación del sellador se enumeran en la Tabla 3:

Tabla 3. Composición sellante de tiol-eno.

Componente	Función	Peso (g)	Por ciento en peso (% p)
Permapol® P-3.1 (e)	Prepolímero de politioéter terminado en tiol	77,03	77,48
Socal® 31	Relleno de carbonato de calcio precipitado	0,05	0,05
Cab-O-Sil® M5	Relleno de SiO ₂ pirógena	1,54	1,54
Gel de sílice micronizado Gasil® IJ35; APS 5 pm	Relleno de SiO ₂ amorfo sintético	16,66	16,6
Triailil cianurato	Reticulador (alqueniilo)	1,1	1,1
Trietilenglicol divinil éter	Extensor de cadena (alqueniilo)	3,29	3,27
4-Hidroxibutilvinil éter	Monómero funcional (alqueniilo)	0,49	0,48
γ-Mercaptopropiltrimetoxisilano	Promotor de adhesión	0,10	0,1
Irgacure® 2022	fotoiniciador	0,1	0,1

La composición sellante se preparó al cargar una taza Hauschild de 100 g con 77,03 g de Permapol® P-3.1(e), 0,05 g de Socal® 31, 1,54 g de Cab-O-Sil® M5 y 16,66 g de Gasil® IJ35. La taza se selló y se colocó en un mezclador de alta velocidad Hauschild durante 90 segundos hasta que todos los rellenos se dispersaron homogéneamente en la resina. A esto se añadieron 1,1 g de triailil cianurato (TAC), 3,29 g de trietilenglicol divinil éter (TEG-DVE), 0,49 g de hidroxibutil vinil éter (HBVE), 0,10 g de γ-mercaptopropiltrimetoxisilano y 0,10 gramos de Irgacure® 2022 a 23 °C. La formulación completa se mezcló luego en un mezclador de alta velocidad durante 30 segundos.

Las superficies aeroespaciales como se indica en las Figuras 4A-7 se inundaron con disolvente orgánico L628 bonderite® C-AK 4848-257 Turco®; Turco® 4848-257; disponible en Henkel Norteamérica) seguido de lavado con toallitas de tela Grado A AMS 3819. Después del lavado, los paneles de prueba se inundaron nuevamente con disolvente y se secaron inmediatamente con toallitas de tela Grado A AMS 3819. La superficie limpia se dejó secar durante 15 minutos a temperatura ambiente. Luego se aplicó un recubrimiento de imprimación a la superficie seca limpiando con una gasa de algodón saturada con el imprimador y se dejó secar el imprimador durante 20 minutos a temperatura ambiente para evaporar el isopropanol. El sellador curable con UV a base de tiol-eno se aplicó al recubrimiento de imprimación seco y se curó a temperatura ambiente seguido de exposición a UV (sistema de curado LED UV Phoseon FireFly™; flujo UV-A de 36 mW/cm² y flujo UV-V de 373 mW/cm²) de 10 a 60 segundos. El sellador se dejó curar completamente a temperatura ambiente.

Los paneles curados se mantuvieron (1) en condiciones ambientales durante un mínimo de 24 horas, (2) se sumergieron en 50/50 JRF Tipo I/NaCl al 3 % durante 7 días a 60 °C; (3) se sumergieron en JRF Tipo I durante 7 días a 60 °C; o (4) se sumergieron en NaCl al 3 % durante 7 días a 60 °C, después de ese tiempo, la adhesión se midió como porcentaje de falla cohesiva. La resistencia al desprendimiento y el % de cohesión del sellador a los paneles curados se midió de acuerdo con AS 5127/1C, páginas 38, 39, 41 y 42. A cada prueba se asignó una escala de adhesión de 0 a 5, donde un valor de 5 representa 100 % de falla cohesiva y un valor de 0 representa 100 % de falla adhesiva. (Tenga en cuenta que el método de prueba de adhesión no es una prueba estandarizada). Es deseable que el recubrimiento multicapa, que incluye el imprimador y el recubrimiento suprayacente, exhiba una alta resistencia al desprendimiento (% pli) y una falla cohesiva del 100 %. Los resultados se presentan en las Figuras 4A-7. La superficie del CA8000 se raspó con Scotch Brite.

Finalmente, debe observarse que hay formas alternativas de implementar las realizaciones descritas en la presente descripción. En consecuencia, las presentes realizaciones deben considerarse como ilustrativas y no restrictivas.

60

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende
 5 de 5 % en peso a 30 % en peso de alcoxisilanos parcialmente reaccionados, en donde los alcoxisilanos
 parcialmente reaccionados comprenden un alcoxisilano con funcionalidad amino parcialmente reaccionado y un
 alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado, en donde el alcoxisilano organofuncional parcialmente
 reaccionado comprende un grupo orgánico reactivo con un grupo tiol;
 10 de 70 % en peso a 90 % en peso de un alcohol; y
 de 0,5 % en peso a 10 % en peso de agua,
 en donde el % en peso se basa en el peso total de la composición.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde el alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado
 15 comprende un alcoxisilano con funcionalidad epoxi parcialmente reaccionado, un alcoxisilano con funcionalidad
 alquenilo parcialmente reaccionado, un alcoxisilano con funcionalidad acrilato parcialmente reaccionado, un
 alcoxisilano con funcionalidad metacrilato parcialmente reaccionado, o una combinación de cualquiera de los
 anteriores.
3. La composición de la reivindicación 1, en donde los alcoxisilanos parcialmente reaccionados comprenden un
 20 bis(alcoxisilano) con funcionalidad amino parcialmente reaccionado.
4. La composición de la reivindicación 1, en donde el alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado
 comprende un mono(alcoxisilano) organofuncional parcialmente reaccionado, un bis(alcoxisilano) organofuncional
 25 parcialmente reaccionado, un tris(alcoxisilano) organofuncional parcialmente reaccionado, o un combinación de
 cualquiera de los anteriores.
5. La composición de la reivindicación 1, en donde el alcoxisilano con funcionalidad amino parcialmente reaccionado
 comprende un mono(alcoxisilano) con funcionalidad amino parcialmente reaccionado que tiene la estructura de
 Fórmula (2), un bis(alcoxisilano) con funcionalidad amino parcialmente reaccionado que tiene la estructura de
 30 Fórmula (3), o una combinación de los mismos:
- $$(NH_2R^5)_nSi(-OR^4)_{4-n} \quad (2)$$
- $$(R_4-O)_3-Si-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_n-Si(-OR^4)_3 \quad (3)$$
- 35 en donde,
 n se selecciona de 1, 2 y 3;
 cada R⁵ se selecciona independientemente de alcanodiilo de C₁₋₆ y un enlace sencillo; y
 cada R⁴ se selecciona independientemente de alquilo de C₁₋₃.
6. La composición de la reivindicación 1, en donde el alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado
 40 comprende un mono(alcoxisilano) organofuncional parcialmente reaccionado que tiene la estructura de Fórmula
 (4):
- $$(R^6R^5)_nSi(-OR^4)_{4-n} \quad (4)$$
- 45 en donde,
 n se selecciona de 1, 2 y 3;
 cada R⁶ se selecciona independientemente de -CH=CH₂, -O-C(=O)-CH=CH₂, y -O-C(=O)-C(-CH₃)=CH₂;
 cada R⁵ se selecciona independientemente de alcanodiilo de C₁₋₆ y un enlace sencillo; y
 50 cada R⁴ se selecciona independientemente de alquilo de C₁₋₃.
7. La composición de la reivindicación 1, en donde,
 los alcoxisilanos parcialmente reaccionados comprenden grupos alcoxi; y
 55 la mezcla comprende una relación molar de agua a grupos alcoxi de 0,9 a 1,1.
8. La composición de la reivindicación 1, en donde los alcoxisilanos parcialmente reaccionados comprenden grupos
 hidroxilo no reaccionados y/o grupos orgánicos no reaccionados.
9. La composición de la reivindicación 1, en donde los alcoxisilanos parcialmente reaccionados comprenden
 60 alcoxisilanos organofuncionales no hidrolizados, alcoxisilanos organofuncionales hidrolizados, alcoxisilanos
 organofuncionales parcialmente condensados y alcoxisilanos organofuncionales completamente condensados.
10. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición tiene una viscosidad inferior a 100 centipoises
 medida mediante el uso de un viscosímetro de placa paralela CAP 2000 a 25 °C y una velocidad de cizallamiento
 65 de 50 revoluciones por minuto.

11. Un recubrimiento de imprimación preparado partir de la composición de la reivindicación 1.
12. Una pieza que comprende el recubrimiento de imprimación de la reivindicación 11.
- 5 13. Un sistema de recubrimiento multicapa que comprende:
un recubrimiento de imprimación preparado a partir de la composición de la reivindicación 1; y
un segundo recubrimiento suprayacente al recubrimiento de imprimación, en donde el segundo recubrimiento se
prepara a partir de una composición de recubrimiento que comprende un prepolímero que comprende grupos tiol
reactivos.
- 10 14. El recubrimiento multicapa de la reivindicación 13, en donde el segundo recubrimiento se prepara a partir de una
composición que comprende:
un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol; y
un agente de curado de polialqueno, en donde,
15 el agente de curado de polialqueno comprende un compuesto de polialilo, un polivinil éter o una combinación de
los mismos; y
el agente de curado de polialqueno se caracteriza por una funcionalidad alqueno promedio de 2 a 3.

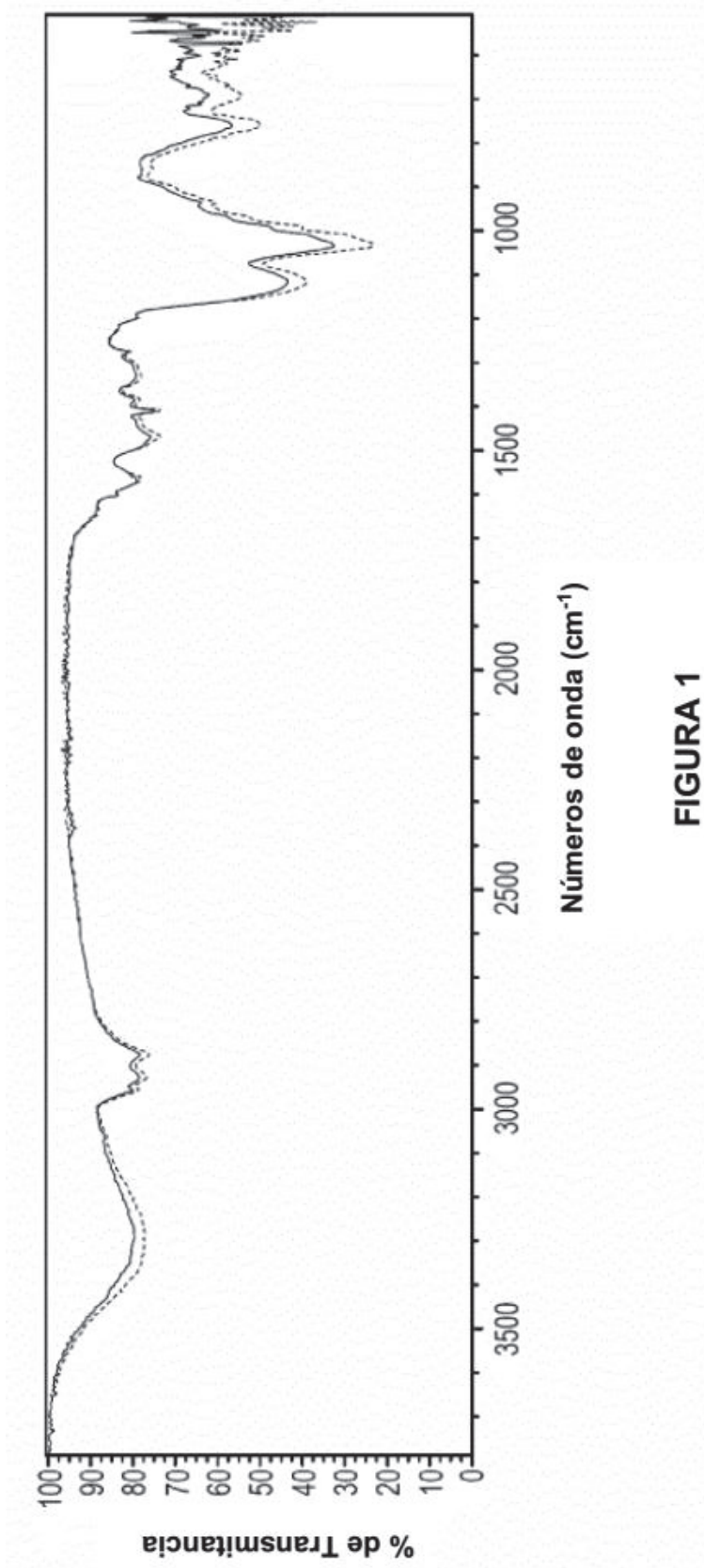


FIGURA 1

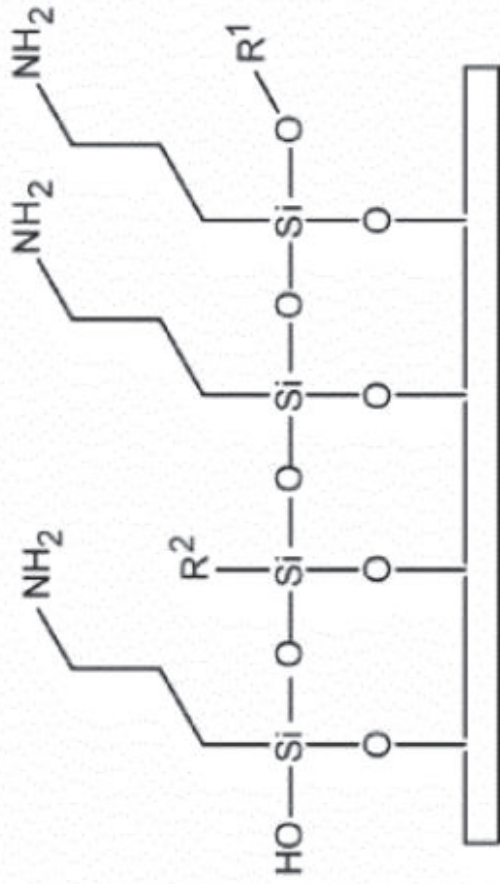


FIGURA 2

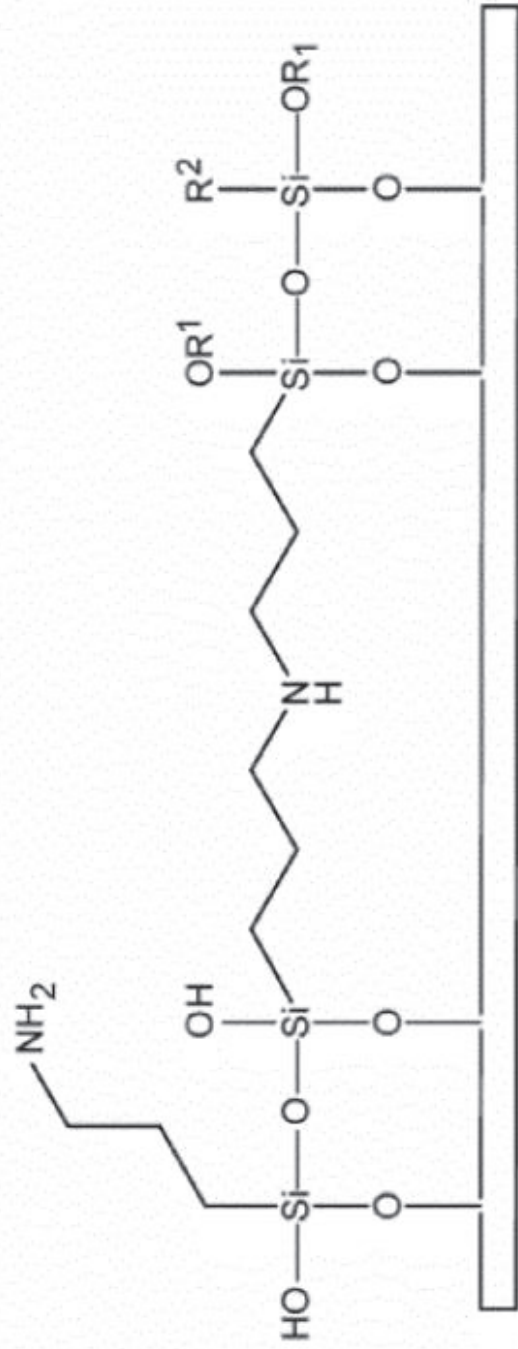


FIGURA 3

Seco						
Imprimador #	<u>Acero inoxidable</u> <u>AMS 5513</u>	<u>Anodizado con</u> <u>ácido sulfúrico</u> <u>AMS 2471</u>	<u>Composición</u> <u>de Ti C</u> <u>AMS 4911</u>	<u>Alclad 2024</u> <u>T3 QQA</u> <u>250/5</u>	<u>CA8000*</u>	
A	26, 80	26, 75	28, 87	28, 90	5, 3	
B	34, 100	32, 100	35, 100	33, 100	30, 95	
C	40, 100	36, 100	40, 100	39, 100	33, 100	
D	37, 100	35, 100	34, 100	37, 100	32, 100	
E	32, 100	32, 100	32, 100	34, 98	31, 100	
F	31, 100	30, 100	34, 100	34, 100	32, 100	
G	51, 100	52, 100	47, 100	46, 100	55, 100	

FIGURA 4A

Seco						
<u>PR205</u>	<u>QQA 250/12</u>	<u>QQA 250/13</u>	<u>AMS-C-27725</u>	<u>MIL-PRF-23377</u>	<u>Alodine 1200</u>	
28, 93	-**	-	-	-	-	
32, 100	-	-	-	-	-	
41, 100	38, 97	24, 50	33, 100	37, 97	37, 100	
33, 100	32, 100	35, 100	35, 100	33, 100	35, 100	
33, 100	33, 100	100 % Adhesive Failure	31, 100	32, 97	30, 100	
35,100	37, 100	38, 100	37, 100	39, 100	39, 100	
47, 100	40, 100	42, 100	43, 100	49, 100	45, 100	

FIGURA 4B

50/50 JRF Tipo I / 3 % NaCl, 7 días a 140 °F						
Imprimador #	Acero inoxidable AMS 5513	Anodizado con ácido sulfúrico AMS 2471	Composición de Ti C AMS 4911	Alclad 2024 T3 QQA 250/5	CA8000*	
A	13, 30	17, 37	15, 35	3, 2	100 % falla adhesiva	
B	12, 28	28, 92	4, 1	100 % falla adhesiva	4, 1	
C	36, 84	35, 79	36, 82	25, 64	35, 78	
D	32, 100	36, 100	36, 100	32, 100	26, 70	
E	35, 100	30, 98	28, 100	32, 100	37, 100	
F	24, 98	35, 100	32, 100	24, 65	26, 64	
G	30, 100	42, 100	29, 100	32, 100	34, 100	

FIGURA 5A

50/50 JRF Tipo I / 3 % NaCl, 7 días a 140 °F						
<u>PR205</u>	<u>QQA 250/12</u>	<u>QQA 250/13</u>	<u>AMS - C-27725</u>	<u>MIL - PRF-23377</u>	<u>Alodine 1200</u>	
24, 45	-**	-	-	-	-	
24, 50	-	-	-	-	-	
31, 67	38, 95	31, 85	36, 100	45, 99	37, 100	
34, 100	27, 76	32, 100	30, 94	32, 98	27, 82	
31, 100	32, 100	26, 72	35, 100	34, 90	36, 98	
34, 90	31, 100	33, 97	35, 100	39, 100	32, 70	
34, 100	30, 100	26, 100	33, 100	43, 100	27, 100	

FIGURA 5B

JRF Tipo I, 7 días a 140 °F							
Imprimador #	Acero inoxidable AMS 5513	Anodizado con ácido sulfúrico AMS 2471	Composición de Ti C AMS 4911	Aiclad 2024 T3 QQA 250/5	CA8000*	PR205	
A	-**	-	-	-	-	-	
B	-	-	-	-	-	-	
C	28, 100	28, 100	29, 100	29, 100	29, 100	28, 100	
D	15, 66	23, 83	10, 28	100 % falla adhesiva	28, 100	21, 97	
E	27, 100	30, 100	27, 100	26, 100	31, 100	36, 100	
F	30, 100	34, 100	33, 100	29, 100	32, 100	30, 100	
G	40, 100	50, 100	34, 100	31, 100	55, 100	26, 100	

FIGURA 6

3 % NaCl, 7 días a 140 °F

Imprimador #	Acero inoxidable AMS 5513	Anodizado con ácido sulfúrico AMS 2471	Composición de Ti C AMS 4911	Alclad 2024 T3 QQA 250/5	CA8000*	PR205
A	- **	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-
C	37, 100	36, 100	34, 100	37, 100	34, 100	38, 100
D	31, 80	34, 75	35, 93	36, 100	25, 55	34, 80
E	41, 98	34, 100	35, 100	47, 100	36, 100	48, 100
F	34, 100	29, 100	35, 100	27, 80	42, 100	40, 100
G	29, 95	50, 100	43, 100	28, 100	40, 100	36, 100

FIGURA 7