

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 139**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00** (2006.01)

**C08G 65/336** (2006.01)

**C08G 77/46** (2006.01)

**C08G 77/50** (2006.01)

**C08L 101/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2013 PCT/US2013/052180**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14022207**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2013 E 13747565 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2880078**

54 Título: **Composiciones de sellador de éter perfluorado**

30 Prioridad:

**30.07.2012 US 201213561202**

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

**10.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CAI, JUEXIAO;  
LIN, RENHE y  
RAO, CHANDRA B.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 623 139 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 sellador de éter perfluorado

**5 Campo de la invención**

La presente divulgación se refiere a éteres perfluorados y composiciones de éter perfluorado útiles en aplicaciones de sellador aeroespacial de alta temperatura.

**10 Antecedentes**

Dentro de la industria aeroespacial, está muy extendido el uso de selladores conductores de la electricidad para sellar intersticios entre dos paneles en los que se requiere conductividad eléctrica. Sin embargo, mantener la conductividad eléctrica tras la exposición a altas temperaturas, como por ejemplo 260 °C (500 °F) durante 24 horas sigue siendo una necesidad no satisfecha. Se han desarrollado polímeros fluorados, como éteres perfluorados, que presentan estabilidad a alta temperatura. Los éteres perfluorados son útiles para aplicaciones a alta temperatura y los grupos terminales se pueden adaptar para diversos procesos químicos de curado. Sin embargo, para satisfacer los requisitos de comportamiento que exige la industria aeroespacial, especialmente en aplicaciones en las que se requiere una alta conductividad eléctrica, es necesario adaptar con mucha precisión las composiciones de éter perfluorado.

En el documento US 2012/00077041 se describe un polímero que contiene un grupo fluoro oxialquileo que tiene un grupo hidrolizable en un extremo y un grupo fluoro oxialquileo lineal que tiene grupos hidrolizables en ambos extremos.

25

**Sumario**

Se describen composiciones de sellador curables por adición y por humedad que contienen éteres perfluorados poliméricos modificados para proporcionar selladores que satisfacen los requisitos medioambientales, térmicos, químicos y eléctricos exigidos para las aplicaciones aeroespaciales. Los éteres perfluorados que proporciona la presente divulgación han sido prolongados utilizando siloxanos para aumentar el peso molecular de los éteres perfluorados. Se han modificado también los grupos terminales para que incluyan grupos hidrosilano para su uso con curado de adición, o con grupos alcoxisilano útiles para el curado por humedad. Se proporcionan composiciones curables por adición y curables por humedad que tienen una combinación de éteres perfluorados, que incluye éteres perfluorados prolongados. Dichas composiciones son particularmente útiles en selladores eléctricamente conductores.

30

35

En un primer aspecto, se divulga una composición curable por humedad que comprende un éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano, en la que el éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden:

40

(a) un éter perfluorado prolongado terminado en alqueno, en la que éter perfluorado prolongado terminado en alqueno comprende:

45

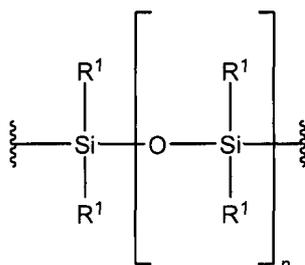
un compuesto de Fórmula (1):



en la que:

50

-A'-Comprende una fracción de Fórmula (2b):



(2b)

55

en la que:

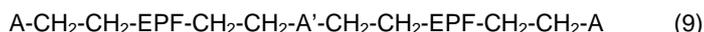
cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, fenilo, y -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, en

la que  
 cada R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-4</sub>; y  
 n es un número entero de 1 a 6; y  
 cada CH<sub>2</sub>=CH-EPF-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- se deriva de un éter perfluorado terminado en alqueno CH<sub>2</sub>=CH-EPF-  
 CH=CH<sub>2</sub>, en el que -EPF- comprende grupos éter perfluorado; y

(b) un alcoxisilano.

En un segundo aspecto, se divulga una composición curable por adición que comprende:

(a) un éter perfluorado terminado en alqueno; y  
 (b) un éter perfluorado prolongado terminado en hidrosilano, en el que el éter perfluorado prolongado terminado en hidrosilano comprende un compuesto que tiene la estructura de Fórmula (9):



en la que:

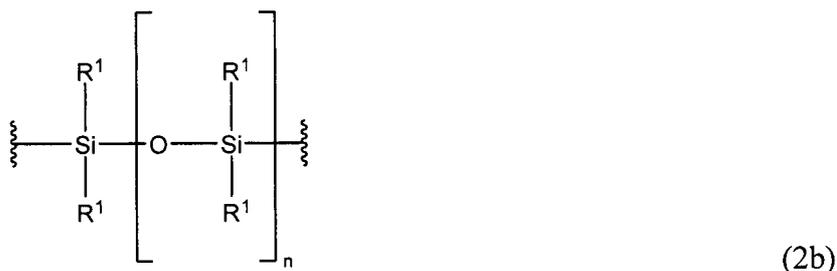
cada A- se selecciona independientemente de una fracción de Fórmula (2c):



en la que:

cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, fenilo, y-O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub>(H)<sub>m</sub>, en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-4</sub>; y m se selecciona entre 0, 1 y 2; y n es un número entero de 1 a 6;

-A'- comprende una fracción de Fórmula (2b):



en la que:

cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, fenilo, y-O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub>(H)<sub>m</sub>, en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-4</sub>; y m se selecciona entre 0, 1 y 2; y n es un número entero de 1 a 6; y -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-EPF-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- se deriva de un éter perfluorado terminado en alqueno CH<sub>2</sub>=CH-EPF-CH=CH<sub>2</sub>, en la que -EPF- comprende grupos éter perfluorado.

En un tercer aspecto, se divulgan selladores que comprenden una composición proporcionada por la presente divulgación.

En un cuarto aspecto, se divulgan aberturas selladas con una composición proporcionada por la presente divulgación.

En un quinto aspecto, se divulgan métodos de sellado de una abertura que comprenden (a) aplicar una composición proporcionada por la presente divulgación sobre una o más superficies que definen una abertura; (b) ensamblar las

superficies que definen la abertura; y (c) curar la composición para sellar la abertura.

## Descripción detallada

### 5 Definiciones

Para los fines de la descripción que se expone a continuación, debe entenderse que los modos de realización proporcionados por la presente divulgación pueden asumir diversas variaciones y secuencias de etapa alternativas, a excepción de los casos en los que se especifica de forma expresa lo contrario. Asimismo, a no ser que se indiquen en los ejemplos, o de otra forma, todos los números que expresen por ejemplo cantidades de ingredientes utilizadas en la memoria descriptiva y las reivindicaciones han de entenderse como modificadas en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a no ser que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades que se desee obtener. Cuanto menos, y sin intentar limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico deberá interpretarse por lo menos a la luz del número de los dígitos significantes notificados y aplicando las técnicas de redondeo habituales.

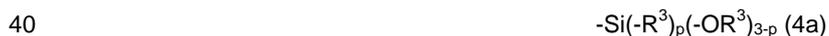
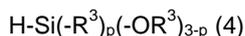
Independientemente de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos indicados en los ejemplos específicos se notifican con la mayor precisión posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente un margen de error como consecuencia necesariamente de la desviación típica encontrada en sus correspondientes medidas de ensayo.

Por otra parte, debe entenderse que se pretende que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento incluya todos los sub-intervalos que abarca. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los sub-intervalos comprendidos (y que incluyen) el valor mínimo citado de aproximadamente 1 y el valor máximo citado de aproximadamente 10, es decir, que tienen un valor mínimo equivalente o superior a aproximadamente 1 y un valor máximo equivalente o inferior a aproximadamente 10. Asimismo, en la presente solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a no ser que se señala de otra forma específicamente, e incluso es posible que se utilice explícitamente "y/o" en algunos casos.

Un guion ("-") que no aparezca entre letras o símbolos sirve para indicar un punto de unión para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo,  $-\text{CONH}_2$  se une a otra fracción química a través de un átomo de carbono.

"Alqueno" se refiere a un grupo  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

"Alcoxisilano" se refiere a un compuesto de Fórmula (4) o un grupo de Fórmula (4a):

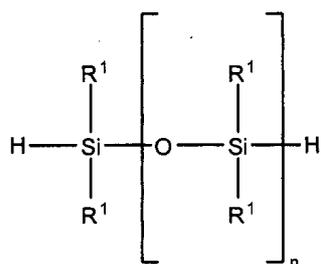


en la que p se selecciona entre 0, 1 y 2; y cada  $\text{R}^3$  se selecciona independientemente entre alquilo  $\text{C}_{1-4}$ . En ciertos modos de realización de un compuesto de Fórmula (4) y un grupo de Fórmula (4a), p es 0, p es 1 y, en ciertos modos de realización, p es 2. En ciertos modos de realización de un compuesto de Fórmula (4) y un grupo de Fórmula (4a), cada  $\text{R}^3$  se selecciona independientemente entre etilo y metilo. En ciertos modos de realización de un compuesto de Fórmula (4) y un grupo de Fórmula (4a), cada  $\text{R}^3$  es etilo y, en ciertos modos de realización, cada  $\text{R}^3$  es metilo.

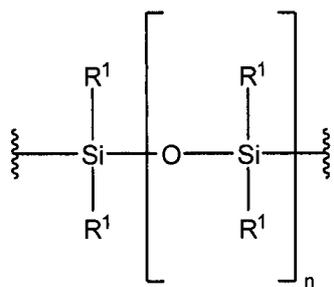
[0016] "Alquilo" se refiere a un mono-radical de un grupo hidrocarburo saturado, ramificado, o de cadena lineal, acíclico que tiene por ejemplo de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono, o de 1 a 3 átomos de carbono. En ciertos modos de realización, el grupo alquilo es alquilo  $\text{C}_{2-6}$ , alquilo  $\text{C}_{2-4}$  y, en ciertos modos de realización, alquilo  $\text{C}_{1-3}$ . Entre los ejemplos de grupos alquilo se incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo, y similares. En ciertos modos de realización, el grupo alquilo es alquilo  $\text{C}_{1-6}$ , alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , alquilo  $\text{C}_{1-3}$  y, en ciertos modos de realización, alquilo  $\text{C}_{1-2}$ .

"Siloxano" se refiere a compuestos o fracciones que tienen átomos de silicio y oxígeno alternos como  $-\text{Si}(\text{R})_2-\text{OSi}(\text{R})_2-$  en la que cada R puede ser por ejemplo, alquilo, cicloalquilo, alcoxisilano, arilo, y otros. En ciertos modos de realización, un siloxano comprende la estructura de Fórmula (2a), Fórmula (2b), o Fórmula (2c):

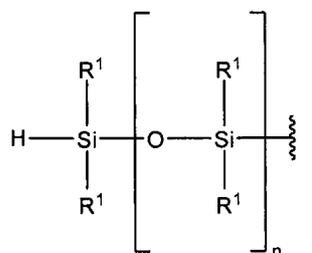
60



(2a)



(2b)



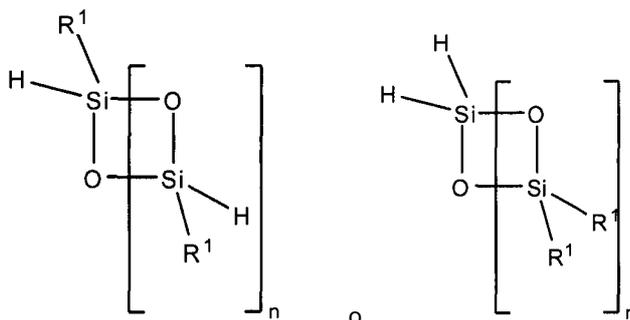
(2c)

5

en las que cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, fenilo y -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub>(H)<sub>m</sub> o -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-4</sub>, m se selecciona entre 0, 1 y 2; y n es un número entero de 1 a 6. Los siloxanos de Fórmula (2a) y Fórmula (2c), y los siloxanos de Fórmula (2b) en la que al menos un R<sup>2</sup> es -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub>(H)<sub>m</sub> y m es 1 o 2 se denominan siloxanos terminados en hidrosilano. En ciertos modos de realización de los siloxanos de Fórmula (2a) y Fórmula (2b), cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, fenilo, y -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-4</sub>; y n es un número entero de 1 a 6.

10

15 Un siloxano puede ser también cíclico y puede tener por ejemplo la estructura



20

en la que cada R<sup>1</sup> puede ser por ejemplo, hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub>(H)<sub>m</sub>, arilo y otros, y n puede ser 1, 2, 3, 4, o un número entero superior a 4. Un ejemplo de siloxano cíclico es tetrametilciclotetrasiloxano (TMCTS). Siloxanos cíclicos que tienen al menos un grupo hidrosilano se denominan siloxanos terminados en hidrosilano.

25

Tal como se puede apreciar, siloxanos incluyen también siloxanos alicíclicos que tienen estructuras siloxano tanto lineales como cíclicas.

Siloxanos también incluyen siloxanos alifáticos, p.ej., siloxanos de Fórmula (2a), Fórmula (2b), y Fórmula (2c) en las que cada R<sup>1</sup> se selecciona entre hidrógeno y alquilo C<sub>1-4</sub>. En ciertos modos de realización de un siloxano alifático,

cada- R<sup>1</sup> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>3-6</sub>, y fenilo.

"Hidrosilano" se refiere a un grupo que tiene al menos un hidrógeno unido a un átomo de silicio como, por ejemplo, -SiH<sub>3</sub>, -Si(-R)H<sub>2</sub>, y -Si(-R)<sub>2</sub>H, en la que cada R es un grupo distinto a hidrógeno como, por ejemplo, un alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, fenilo, o -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub>(H)<sub>m</sub>, en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-4</sub>; y m se selecciona entre 0, 1 y 2. En ciertos modos de realización, un grupo hidrosilano se refiere a un grupo -Si(R)<sub>2</sub>H. En ciertos modos de realización, un grupo hidrosilano es un grupo -Si(R)<sub>2</sub>H en el que cada R se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, fenilo, y un grupo -OSi(R<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub>(H)<sub>m</sub>, en el que cada R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-4</sub>; y m se selecciona entre 0, 1 y 2. Un compuesto, fracción o grupo terminado en hidrosilano se refiere a un compuesto, fracción o grupo que tiene un grupo hidrosilano. Un siloxano terminado en hidrosilano se refiere a un siloxano que tiene uno o más grupos hidrosilano como, por ejemplo, siloxanos de Fórmula (2a), y Fórmula (2c), y compuestos de Fórmula (2b) en la que al menos un R<sup>1</sup> es -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub>(H)<sub>m</sub> y m es 1 o 2.

A continuación, se hace referencia ciertos modos de realización de compuestos, polímeros, composiciones, y métodos. Se pretende que los modos de realización divulgados no limiten las reivindicaciones. Por el contrario, se pretende que las reivindicaciones cubran todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

### Éteres perfluorados

Se conoce la utilidad de los éteres perfluorados en aplicaciones que requieren estabilidad a alta temperatura. Los polímeros de éter perfluorado están disponibles, por ejemplo, de proveedores como Daikin (Demnum®), Solvay (Fomblin®) y Shin-Etsu (Sifel®). En general, ciertos polímeros de éter perfluorado se caracterizan por una cadena principal que contiene múltiples unidades -CF<sub>2</sub>-O de éter perfluorado, como, por ejemplo, -(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O)<sub>k</sub>- (Demnum®), -(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O)<sub>k</sub>-(CF<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>- (Fomblin®), y -(CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>-O)<sub>k</sub>- y grupos éter perfluorado -CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)-O)<sub>k</sub>- (Sifel®). En ciertos modos de realización, un éter perfluorado comprende un grupo éter perfluorado seleccionado entre -[CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-; -[CF(CF<sub>3</sub>)-O]<sub>k</sub>-; -[CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-; -[CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-; -[CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O]<sub>k</sub>-; -[CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-; -[CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-; -[CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-; -[CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O]<sub>k</sub>-; -CF<sub>2</sub>-O-[CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>[-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>CF<sub>2</sub>-; -CF<sub>2</sub>-O-[CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>[-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>CF<sub>2</sub>-; -CF<sub>2</sub>-O-[CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O]<sub>k</sub>[-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>CF<sub>2</sub>-; y una combinación de cualquiera de los mencionados. En ciertos modos de realización, k es un número entero de 2 a 100, de 5 a 80, de 10 a 60 y, en ciertos modos de realización, de 15 a 60. En ciertos modos de realización, el número total de grupos éter perfluorado incluyendo cualquiera de los descritos en el presente documento, ya sea por separado o en combinación, puede ser de 2 a 100, de 5 a 80, de 10 a 60 y, en ciertos modos de realización, de 15 a 60. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado tiene un peso molecular medio ponderado de 500 Daltons a 15.000 Daltons, de 1.000 Daltons a 12.000 Daltons, de 1.500 Daltons a 10.000 Daltons y, en ciertos modos de realización, de 2.000 Daltons a 8.000 Daltons.

Los éteres perfluorados prolongados que proporciona la presente divulgación comprenden aproximadamente el doble de grupos éter perfluorado que el correspondiente éter perfluorado sin prolongar, como por ejemplo de 2 a 300, de 10 a 250, de 30 a 200, de 50 a 150 y en ciertos modos de realización, de 100 a 150. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado prolongado tiene un peso molecular medio ponderado de 1.000 Daltons a 40.000 Daltons, de 2.000 Daltons a 30.000 Daltons, de 5.000 Daltons a 25.000 Daltons y, en ciertos modos de realización, de 10.000 Daltons a 25.000 Daltons.

En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alqueno comprende grupos éter perfluorado seleccionados entre -[CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-, -CF<sub>2</sub>-O-[CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>[-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>CF<sub>2</sub>-, -[CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-, -[CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O]<sub>k</sub>-, y una combinación de cualquiera de los mencionados y, en ciertos modos de realización, cada k es independientemente un número entero de 2 a 100.

En ciertos modos de realización, un éter perfluorado comprende grupos éter perfluorado que tienen la estructura -[CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>- en la que k es un número entero de 2 a 200, de 10 a 180, de 20, a 160, de 50 a 150 y, en ciertos modos de realización, de 100 a 150.

En ciertos modos de realización, un éter perfluorado comprende grupos éter perfluorado que tiene la estructura -[CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O]<sub>k</sub>- en la que k es un número entero de 2 a 200, de 10 a 180, de 20, a 160, de 50 a 150 y, en ciertos modos de realización, de 100 a 150.

En ciertos modos de realización, un éter perfluorado comprende un éter perfluorado terminado en alqueno. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alqueno tiene una funcionalidad alqueno media de 2 a 6 y, en ciertos modos de realización, de 2 a 3. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alqueno es difuncional. En ciertos modos de realización, se pueden preparar éteres perfluorados terminados en alqueno polifuncionales por reacción de un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional con un hidrosilano polifuncional. Ejemplos of hidrosilanos polifuncionales se incluyen alquilosilanos como etilsilano y otros como feniltris(dimetilsilil)silano. La reacción, por ejemplo, de un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional y un alquilosilano polifuncional R-SiH<sub>3</sub> en el que R es alquilo, en una relación equivalente 3:1 puede proporcionar un éter perfluorado terminado en alquilo trifuncional. Se puede apreciar que es posible preparar éteres perfluorados terminados en alqueno que tienen varias funcionalidades alqueno, rangos de funcionalidad y/o funcionalidad alqueno media.

[0029] En ciertos modos de realización, un éter perfluorado incluye segmentos además de las unidades -CF<sub>2</sub>-O- del éter perfluorado, incluyendo cualquiera de los grupos éter perfluorado divulgados en el presente documento. Los segmentos adicionales pueden estar situados en cualquier posición dentro de la estructura de la cadena principal, como, por ejemplo, segmentos de separación que contienen varios grupos éter perfluorado o entre la cadena principal del éter perfluorado y un grupo final o grupo terminal. Utilizando uno de los segmentos del éter perfluorado como ejemplo, un éter perfluorado que tiene uno o más segmentos adicionales puede incluir regiones de la cadena principal que tienen la estructura -L-[-CF<sub>2</sub>-O-]<sub>k</sub>-, -L-[-CF<sub>2</sub>-O-]<sub>k</sub>L-, -L-[-CF<sub>2</sub>-O-]<sub>k</sub>L-[-CF<sub>2</sub>-O-]<sub>k</sub>-, y/u otras, en las que -L- representa el segmento adicional. El uno o más segmentos adicionales incluye, por ejemplo, grupos alcanodiilo, grupos cicloalcanodiilo, grupos arene-diilo, amina-diilo, silano-diilo, y combinaciones de cualquiera de los mencionados, que pueden estar sin sustituir o sustituidos, pudiendo ser los sustituyentes, por ejemplo, alquilo, amina, hidroxilo, =O, o alcoxi.

Por lo tanto, tal como se utiliza en el presente documento, -EPF- se refiere al núcleo del éter perfluorado y comprende al menos un segmento o segmentos de éter perfluorado, -EPF-, comprendiendo cada segmento de éter perfluorado grupos éter perfluorado y cualquier segmento que no es éter perfluorado adicional -L-, como, por ejemplo, -L-EPF-L-. El núcleo de éter perfluorado -EPF- puede estar terminado con un grupo funcional, como por ejemplo un grupo alqueno u otro grupo funcional.

En ciertos modos de realización, un éter perfluorado es un éter perfluorado difuncional. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional tiene la estructura CH<sub>2</sub>=CH-EPF-CH=CH<sub>2</sub>, en el que -EPF- comprende varios grupos éter perfluorado y cualquier segmento que no es éter perfluorado. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional tiene la estructura CH<sub>2</sub>=CH-L-EPF-L-CH=CH<sub>2</sub>, definiéndose L en el presente documento.

### Éteres perfluorados prolongados

En las composiciones que proporciona la presente divulgación, la composición comprende un éter perfluorado prolongado.

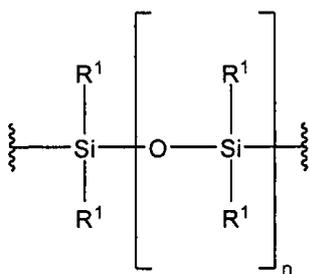
Un éter perfluorado prolongado se refiere a un éter perfluorado que es el resultado de la reacción de un éter perfluorado de peso molecular inferior con un grupo de extensión siloxano de acuerdo con la presente invención. La extensión de prepolímeros para formar polímeros de peso molecular superior es muy conocida y se puede controlar, al menos en parte mediante la selección de la proporción de los grupos funcionales de los reactantes. El éter perfluorado prolongado comprende dos éteres perfluorados precursores. También puede ser útil el empleo de determinados siloxanos como grupos de extensión para impartir una funcionalidad hidrosilano adicional, al igual que para las reacciones de curado de adición (hidrosilación)

En ciertos modos de realización, un éter perfluorado prolongado comprende grupos terminales seleccionados entre grupos alqueno y grupos siloxano terminados en hidrosilano. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado prolongado comprende grupos alqueno terminales y, en ciertos modos de realización, grupos siloxano terminados en hidrosilano terminales.

En ciertos modos de realización, un éter perfluorado prolongado terminado en alqueno tiene la estructura de Fórmula (1):



en la que -A<sup>1</sup>- tiene la estructura:



(2b)

en la que cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, fenilo y -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub>(H)<sub>m</sub> o -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-4</sub>, m se selecciona entre 0, 1 y 2; y n es un número entero de 1 a 6; y cada -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-EPF-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- se deriva de un éter perfluorado terminado en alqueno, CH<sub>2</sub>=CH-EPF-CH=CH<sub>2</sub>, en la que -EPF comprende grupos éter perfluorado.

En ciertos modos de realización de la Fórmula (2b), n es 1, n es 2, n es 3, n es 4, n es 5 y, en ciertos modos de realización, n es 6.

En ciertos modos de realización de la Fórmula (2b), cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-2</sub>, fenilo, y -OSi(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>. En ciertos modos de realización de la Fórmula (2b), cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-2</sub>, fenilo y -OSi(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, en la que cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-2</sub>. En ciertos modos de realización de la Fórmula (2b), cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-2</sub>, fenilo y -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. En ciertos modos de realización de la Fórmula (2b), n se selecciona entre 1 y 2; y cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-2</sub>, fenilo y -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

En ciertos modos de realización de la Fórmula (2b), cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-2</sub>, fenilo, -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, y -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. En ciertos modos de realización de la Fórmula (2b), n se selecciona entre 1 y 2; y cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-2</sub>, fenilo, -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, y -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. En ciertos modos de realización, n se selecciona entre 1 y 2; y cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre -CH<sub>3</sub> y -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H.

En ciertos modos de realización de la Fórmula (2b), cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, fenilo y -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-4</sub>; y n es un número entero de 1 a 6.

En ciertos modos de realización de un siloxano terminado en hidrosilano de Fórmula (2b), cada R<sup>1</sup> es igual y en ciertos modos de realización, al menos una R<sup>1</sup> es diferente. En ciertos modos de realización, cada R<sup>1</sup> se selecciona entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, y terc-butilo. En ciertos modos de realización, cada R<sup>1</sup> se selecciona entre metilo y etilo. En ciertos modos de realización, cada R<sup>1</sup> es metilo.

Los éteres perfluorados prolongados adecuados para composiciones curables por humedad no contienen grupos hidrosilano terminales, de manera que R<sup>1</sup> es -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>.

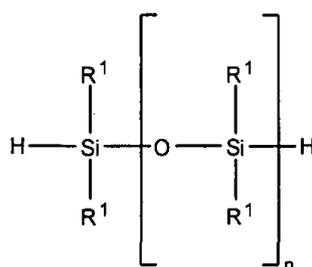
En ciertos modos de realización, un éter perfluorado prolongado terminado en alqueno comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden: (a) un éter perfluorado terminado en alqueno sin prolongar; y (b) a un siloxano terminado en hidrosilano.

Un éter perfluorado terminado en alqueno puede comprender cualquiera de los grupos éter perfluorado divulgados en el presente documento y en ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alqueno sin prolongar comprende grupos éter perfluorado seleccionados entre -[CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>, -CF<sub>2</sub>-O<sub>4</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-CF<sub>2</sub>, -[CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>, -[CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O]<sub>k</sub> y una combinación de cualquiera de los mencionados.

Un éter perfluorado terminado en alqueno sin prolongar, como por ejemplo un éter perfluorado terminado en alqueno sin prolongar de Fórmula CH<sub>2</sub>=CH-EPF-CH=CH<sub>2</sub> puede ser un éter perfluorado disponible en el mercado, como, por ejemplo, un éter perfluorado disponible por Daikin, Solvay, Shin-Etsu, y otros, o puede derivarse de un éter perfluorado disponible en el comercio que no tiene grupos alqueno terminales.

En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alqueno sin prolongar tiene un peso molecular medio ponderado de 2.000 Daltons a 15.000 Daltons, de 4.000 Daltons a 13.000 Daltons, de 5.000 Daltons a 12.000 Daltons, de 6.000 Daltons a 11.000 Daltons, de 7.000 Daltons a 10.000 Daltons y, en ciertos modos de realización, de 8.000 Daltons a 9.000 Daltons. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alqueno sin prolongar es líquido a temperatura ambiente. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alqueno sin prolongar tiene una viscosidad de 8 a 40 Pas (80 poise a 400 poises), de 9 a 30 Pas (90 poise a 300 poises), de 10 a 20 Pas (100 poises a 200 poises) y, en ciertos modos de realización, de 11 a 15 Pas (110 poises a 150 poises), a 25 °C. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alqueno sin prolongar tiene una viscosidad de 0,02 a 40 Pas (0,2 poises a 400 poises), de 0,05 a 30 Pas (0,5 poises a 300 poises), de 0,1 a 20 Pas (1 poise a 200 poises) y, en ciertos modos de realización, de 0,1 a 15 Pas (1 poise a 150 poises), a 25 °C. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alqueno sin prolongar es difuncional.

En ciertos modos de realización, a un siloxano terminado en hidrosilano tiene la estructura de Fórmula (2a):



(2a)

en la que cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-4}$ , cicloalquilo  $C_{5-6}$ , fenilo y  $-O-Si(R^2)_{3-m}(H)_m$  o  $-O-Si(R^2)_3$ , en las que cada  $R^2$  es independientemente alquilo  $C_{1-4}$  y  $m$  se selecciona entre 0, 1 y 2; y  $n$  es un número entero de 1 a 6.

5 En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a),  $n$  es 1,  $n$  es 2,  $n$  es 3,  $n$  es 4,  $n$  es 5 y, en ciertos modos de realización,  $n$  es 6.

10 En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a), cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-2}$ , fenilo, y  $-OSi(R^2)_{3-m}(H)_m$ . En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a), cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-2}$ , fenilo, y  $-O-Si(R^2)_{3-m}(H)_m$ , en la que cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-2}$ , y  $m$  se selecciona entre 0 y 1. En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a), cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-2}$ , fenilo, y  $-OSi(CH_3)_3$ . En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a),  $n$  se selecciona entre 1 y 2; y cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-2}$ , fenilo, y  $-OSi(CH_3)_3$ .

15 En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a), cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-2}$ , fenilo, y  $-OSi(CH_3)_2H$  y  $-OSi(CH_3)_3$ . En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a),  $n$  se selecciona entre 1 y 2; y cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-2}$ , fenilo, y  $-OSi(CH_3)_2H$  y  $-OSi(CH_3)_3$ . En ciertos modos de realización,  $n$  se selecciona entre 1 y 2; y cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre  $-CH_3$  y  $-OSi(CH_3)_2H$ .

20 En ciertos modos de realización de un siloxano terminado en hidrosilano de Fórmula (2a), cada  $R^1$  es igual y en ciertos modos de realización, al menos un  $R^1$  es diferente. En ciertos modos de realización, cada  $R^1$  se selecciona entre metilo, etilo, *n*-propilo, iso-propilo, *n*-butilo, iso-butilo, y terc-butilo. En ciertos modos de realización, cada  $R^1$  se selecciona entre metilo y etilo. En ciertos modos de realización, cada  $R^1$  es metilo.

25 En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a), cuando  $R^1$  es  $-O-Si(R^2)_{3-m}(H)_m$ ,  $m$  es 0. En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a), cuando  $R^1$  es  $-O-Si(R^2)_{3-m}(H)_m$ ,  $m$  es 1. En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a), cuando  $R^1$  es  $-O-Si(R^2)_{3-m}(H)_m$ ,  $m$  es 2.

30 En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a), cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-4}$ , cicloalquilo  $C_{5-6}$ , fenilo, y  $-O-Si(R^2)_3$ , en el que cada  $R^2$  es independientemente alquilo  $C_{1-4}$ ; y  $n$  es un número entero de 1 a 6.

35 En ciertos modos de realización, un siloxano terminado en hidrosilano se selecciona entre bis(trimetilsiloxi)-dimetildisiloxano, (bis(1,3,3,3-tetrametildisiloxanil)metano), fenil tris(dimetilsiloxi)silano, (3-((dimetilsilil)metilo)-1,1,1,5,5-pentametil-3-fenilotrisiloxano), y tetraquis(dimetilsiloxi)silano.

40 En ciertos modos de realización, un siloxano terminado en hidrosilano es bis(trimetilsiloxi)-dimetildisiloxano, (bis(1,3,3,3-tetrametildisiloxanil)metano), fenil tris(dimetilsiloxi)silano y, en ciertos modos de realización, tetraquis(dimetilsiloxi)silano ( $Si(-OSi(CH_3)_2H)_4$ ).

45 En ciertos modos de realización de la Fórmula (1),  $-A'$  se deriva de bis(trimetilsiloxi)-dimetildisiloxano y tiene la estructura  $-Si(-CH_3)(-OSi(CH_3)_3)-O-Si(-CH_3)(-OSi(CH_3)_3)-$ .

En ciertos modos de realización de la Fórmula (1),  $-A'$  se deriva de fenil tris(dimetilsiloxi)silano y tiene la estructura  $-Si(-CH_3)_2-O-Si(-fenilo)(-OSi(-H)(-CH_3)_2-O-Si(-CH_3)_2-$ .

50 En ciertos modos de realización, se prepara un éter perfluorado prolongado terminado en alqueno por reacción de un éter perfluorado terminado en alqueno con un siloxano terminado en hidrosilano. En ciertos modos de realización, en los que el éter perfluorado terminado en alqueno es difuncional, se puede hacer reaccionar el éter perfluorado terminado en alqueno difuncional con un siloxano terminado en hidrosilano difuncional en una relación equivalente de aproximadamente 2 : 1 para proporcionar un éter perfluorado prolongado terminado en alqueno de Fórmula (1).

### Composiciones curables por humedad

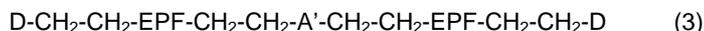
60 Las reacciones de curado por humedad de polímeros terminados en alcoxisilano son rápidas en condiciones ambientales y por tanto son útiles en aplicaciones de sellado aeroespaciales. Por lo tanto, la modificación de ésteres perfluorados para proporcionar ésteres perfluorados prolongados terminados en alcoxisilano puede proporcionar polímeros útiles en aplicaciones de sellado aeroespacial a alta temperatura.

65 La composición curable por humedad comprende un éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano comprende una combinación de ésteres perfluorados prolongados terminados en alcoxisilano. En ciertos modos de realización, la composición

curable por humedad comprende uno o más éteres perfluorados terminados en alcoxisilano sin prolongar y uno o más éteres perfluorados prolongados terminados en alcoxisilano.

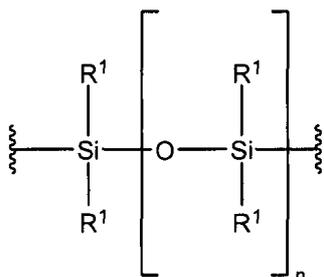
En ciertos modos de realización, un éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano comprende un compuesto de Fórmula (3):

5



en la que cada -D es independientemente  $-Si(-R^3)_p(-OR^3)_{3-p}$ , en la que p se selecciona independientemente entre 0, 1 y 2; y cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-4}$ ; -A'- comprende la fracción estructural de Fórmula (2b):

10



(2b)

en la que cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-4}$ , cicloalquilo  $C_{5-6}$ , fenilo, y  $-O-Si(R^2)_3$ , en la que cada  $R^2$  es independientemente alquilo  $C_{1-4}$ ; y n es un número entero de 1 a 6; y cada  $-CH_2-CH_2-EPF-CH_2-CH_2-$  se deriva de un éter perfluorado terminado en alqueno,  $CH_2=CH-EPF-CH=CH_2$ , en la que -EPF- comprende grupos éter perfluorado.

15

En ciertos modos de realización de la Fórmula (3), -A'- se deriva de un siloxano de Fórmula (2a). Para su uso en composiciones curables por humedad, -A'- no incluye grupos hidrosilano, p.ej., no termina en hidrosilano.

20

Las composiciones curables por humedad que proporciona la presente divulgación, un éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden: (a) un éter perfluorado prolongado terminado en alqueno de la presente invención; y (b) un alcoxisilano. En ciertos modos de realización, los reactantes comprenden además un catalizador, como por ejemplo un catalizador metálico. Entre los ejemplos de catalizadores metálico adecuados para las composiciones curables por humedad se incluyen catalizadores de zinc, estaño y titanio, tales como dióxido de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, octanoato de zinc y octanoato de estaño.

25

En los modos de realización de la reacción cuando el éter perfluorado terminado en alqueno es difuncional, es decir, tiene dos grupos alqueno terminales, se pueden combinar los reactantes en una relación entre los grupos alqueno y los grupos alcoxisilano de aproximadamente 1:1, para proporcionar un producto que tienen predominantemente dos grupos alcoxisilano terminales, como el éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano de Fórmula (3).

30

35

En ciertos modos de realización de la reacción, un alcoxisilano comprende un compuesto de Fórmula (4):



en la que p se selecciona entre 0, 1 y 2; y cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-4}$ .

40

En ciertos modos de realización de un compuesto de Fórmula (4), p es 0, p es 1 y, en ciertos modos de realización, p es 2. En ciertos modos de realización de un compuesto de Fórmula (4), cada  $R^3$  es igual y en ciertos modos de realización al menos un  $R^3$  es diferente. En ciertos modos de realización, cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, y terc-butilo. En ciertos modos de realización, cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre metilo y etilo. En ciertos modos de realización, cada  $R^3$  es metilo.

45

En ciertos modos de realización de un alcoxisilano de Fórmula (4), el alcoxisilano se selecciona entre  $H-Si(-OCH_2CH_3)_3$ ,  $H-Si(-OCH_3)_3$ ,  $H-Si(-CH_3)(-OCH_3)_2$ ,  $H-Si(-CH_3)_2(-OCH_3)$ ,  $H-Si(-CH_3)(-OCH_2CH_3)_2$ ,  $H-Si(-CH_3)_2(-OCH_2CH_3)$ ,  $HSi(-CH_2CH_3)(-OCH_3)$ , y  $H-Si(-CH_2CH_3)_2(-OCH_3)$ .

50

En ciertos modos de realización de un alcoxisilano de Fórmula (3), cada  $-Si(-R^3)_p(-OR^3)_{3-p}$  se selecciona entre  $-Si(-OCH_2CH_3)_3$ ,  $-Si(-OCH_3)_3$ ,  $-Si(-CH_3)(-OCH_3)_2$ ,  $-Si(-CH_3)_2(-OCH_3)$ ,  $-Si(-CH_3)(-OCH_2CH_3)_2$ ,  $-Si(-CH_3)_2(-OCH_2CH_3)$ ,  $-Si(-CH_2CH_3)(-OCH_3)$ , y  $-Si(-CH_2CH_3)_2(-OCH_3)$ . En ciertos modos de realización, cada fracción  $-Si(-R^3)_p(-OR^3)_{3-p}$  es  $-Si(-OCH_2CH_3)_3$ ,  $-Si(-OCH_3)_3$  y, en ciertos modos de realización,  $-Si(-CH_3)(-OCH_3)_2$ .

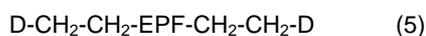
55

En ciertos modos de realización de la reacción, un éter perfluorado terminado en alqueniilo comprende un único tipo de éter perfluorado terminado en alqueniilo y, en ciertos modos de realización, una mezcla de diferentes tipos de éteres perfluorados terminados en alqueniilo, en los que los éteres perfluorados difieren por ejemplo en el peso molecular, la cadena principal del éter perfluorado y/u otros grupos que comprenden la cadena principal.

Entre los ejemplos de éteres perfluorados terminados en alqueniilo adecuados para su uso en la reacción para proporcionar éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano se incluyen cualquiera de los divulgados en el presente documento, como, por ejemplo, éteres perfluorados terminados en alqueniilo de Fórmula (1).

Además de un éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano, las composiciones curables por humedad que proporciona la presente divulgación pueden comprender un éter perfluorado terminado en alcoxisilano sin prolongar que incluye uno o más éteres perfluorados terminados en alcoxisilano sin prolongar. Un éter perfluorado terminado en alcoxisilano prolongado o sin prolongar puede comprender una combinación de éteres perfluorados terminados en alcoxisilano que tiene una funcionalidad media de 2 a 6, como por ejemplo de 2 a 4, de 2 a 3 y, en ciertos modos de realización, de 2 a 2,5.

En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alcoxisilano sin prolongar es difuncional y, en ciertos modos de realización, comprende un éter perfluorado terminado en alcoxisilano sin prolongar difuncional que tiene la estructura de Fórmula (5):



en la que cada D es independientemente  $-Si(-R^3)_p(-O R^3)_{3-p}$ , en la que cada p se selecciona independientemente entre 0, 1 y 2; y cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-4}$ ; y  $-CH_2-CH_2-EPF-CH_2-CH_2-$  se deriva de un éter perfluorado terminado en alqueniilo  $CH_2=CH-EPF-CH=CH_2$ , en el que  $-EPF-$  comprende grupos politioéter.

En ciertos modos de realización, éter perfluorado terminado en alcoxisilano sin prolongar comprende los productos de reacción de reactantes que un éter perfluorado terminado en alqueniilo sin prolongar; y un alcoxisilano.

En ciertos modos de realización de la reacción, un éter perfluorado terminado en alqueniilo comprende un grupo éter perfluorado seleccionado entre  $-[-CF_2-CF_2-CF_2-O-]_k-$ ,  $-CF_2-O-[-CF_2-CF_2-O-]_k-[-CF_2-O-]_k-CF_2-$ ,  $-[-CF(CF_3)-CF_2-O-]_k-$ ,  $-[-CF_2-CF(CF_3)-O-]_k-$ , y una combinación de cualquiera de los mencionados y, en ciertos modos de realización, cada k es de 2 a 100.

En ciertos modos de realización un éter perfluorado terminado en alcoxisilano sin prolongar difuncional de Fórmula (5), cada p es 0, cada p es 1 y, en ciertos modos de realización, cada p es 2. En ciertos modos de realización de un compuesto de Fórmula (5), cada  $R^3$  se selecciona entre etilo y metilo, en ciertos modos de realización, cada  $R^3$  es etilo y, en ciertos modos de realización, cada  $R^3$  es metilo.

En ciertos modos de realización, una composición curable por humedad comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden: (a) un éter perfluorado terminado en alqueniilo sin prolongar; (b) un siloxano terminado en hidrosilano; y (c) un alcoxisilano.

En ciertos modos de realización de la reacción, éter perfluorado terminado en alqueniilo sin prolongar (a) comprende grupos éter perfluorado seleccionados entre  $-[-CF_2-CF_2-CF_2-O-]_k-$ ,  $-CF_2-O-[-CF_2-CF_2-O-]_k-$ ,  $-[-CF_2-O-]_k-CF_2-$ ,  $-[-CF(CF_3)-CF_2-O-]_k-$ ,  $-[-CF_2-CF(CF_3)-O-]_k-$ , y una combinación de cualquiera de los mencionados, en el que cada k es independientemente un número entero de 2 a 100.

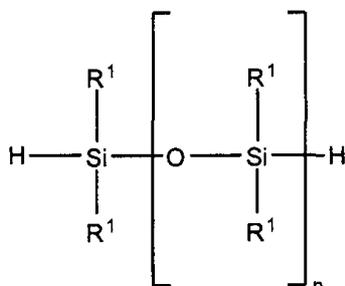
En ciertos modos de realización de la reacción, el siloxano terminado en hidrosilano (b) comprende un compuesto de Fórmula (2a):



en la que cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-4}$ , cicloalquilo  $C_{5-6}$ , fenilo, y  $-O-Si(R^2)_3$ , en la que cada  $R^2$  es independientemente alquilo  $C_{1-4}$ ; y n es un número entero de 1 a 6.

En ciertos modos de realización, una composición curable por humedad comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden:

- 5 (a) un éter perfluorado terminado en alqueno que comprende un grupo éter perfluorado seleccionado entre  $[-CF_2-CF_2-CF_2-O-]_k$ ,  $-CF_2-O-[-CF_2-CF_2-O-]_k-CF_2-O-$ ,  $[-CF(CF_3)-CF_2-O-]_k$ ,  $[-CF_2-CF(CF_3)-O-]_k$ , y una combinación de cualquiera de los mencionados y, en ciertos modos de realización, k es de 2 a 100;
- (b) un siloxano terminado en hidrosilano de Fórmula (2a):



(2a)

- 10 en la que cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-4}$ , cicloalquilo  $C_{5-6}$ , fenilo, y  $-O-Si(R^2)_3$ , en la que cada  $R^2$  es independientemente alquilo  $C_{1-4}$ ; y n es un número entero de 1 a 6; y
- (c) un alcoxisilano de Fórmula (4):



- 15 en la que p se selecciona entre 0, 1 y 2; y cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-4}$ .

En ciertos modos de realización, se puede preparar una composición curable por humedad a través de las etapas que comprenden: (a) la reacción de un éter perfluorado terminado en alqueno sin prolongar y a un siloxano terminado en hidrosilano para proporcionar una mezcla de éteres perfluorados prolongados terminados en alqueno y éteres perfluorados terminados en alqueno sin prolongar; y (b) la reacción de la mezcla con un alcoxisilano para proporcionar una mezcla de éteres perfluorados prolongados terminados en alcoxisilano y éteres perfluorados terminados en alcoxisilano sin prolongar.

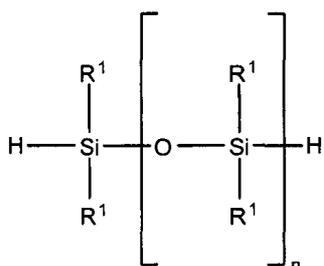
- 25 En ciertos modos de realización, se hacen reaccionar éter perfluorado terminado en alqueno sin prolongar y un siloxano terminado en hidrosilano en una relación equivalente de 8 : 1 a 2 : 1; de 6 : 1 a 2,5 : 1; de 5 : 1 a 3 : 1 y, en ciertos modos de realización, 4 : 1.

- 30 En ciertos modos de realización, se puede preparar una composición curable por humedad haciendo reaccionar en primer lugar un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional y un siloxano terminado en hidrosilano difuncional en una relación equivalente de 4 : 1 para proporcionar un éter perfluorado parcialmente prolongado, lo que significa que el éter perfluorado resultante comprende una mezcla del éter perfluorado terminado en alqueno difuncional y un éter perfluorado prolongado terminado en alqueno difuncional, como por ejemplo una mezcla 1 : 1. En una segunda etapa, se puede hacer reaccionar la mezcla de éteres perfluorados prolongados terminados en alqueno y sin prolongar con un alcoxisilano en presencia, por ejemplo, de un catalizador de platino, para proporcionar una mezcla de éteres perfluorados prolongados terminados en alcoxisilano y sin prolongar. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden: (a) un éter perfluorado terminado en alqueno; y (b) un siloxano terminado en hidrosilano.

- 40 En ciertos modos de realización de la reacción anterior, los productos de reacción comprenden un éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano y, en ciertos modos de realización, una mezcla de un éter perfluorado terminado en alcoxisilano sin prolongar y un éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano.

- 45 Para composiciones curables por humedad es deseable que el éter perfluorado prolongado terminado en alqueno no contenga ningún o sustancialmente ningún grupo hidrosilano reactivo. Esto se puede satisfacer haciendo reaccionar las relaciones equivalentes apropiadas de alqueno y grupos hidrosilano.

- 50 En ciertos modos de realización de las composiciones curables por humedad, el siloxano terminado en hidrosilano tiene la estructura de Fórmula (2a):



(2a)

en la que cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-4}$ , cicloalquilo  $C_{5-6}$ , fenilo, y  $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ , en la que cada  $R^2$  es independientemente alquilo  $C_{1-4}$ ; y  $n$  es un número entero de 1 a 6.

En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a),  $n$  es 1,  $n$  es 2,  $n$  es 3,  $n$  es 4,  $n$  es 5 y, en ciertos modos de realización,  $n$  es 6.

En ciertos modos de realización de la Fórmula (2a), cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre metilo, etilo, fenilo, y  $-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ . En ciertos modos de realización, cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre metilo, etilo, y fenilo. En ciertos modos de realización, cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre metilo y fenilo. En ciertos modos de realización, cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre metilo, fenilo, y  $-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ . En ciertos modos de realización, cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre metilo, etilo,  $n$ -propilo, iso-propilo,  $n$ -butilo, iso-butilo, y terc-butilo. En ciertos modos de realización, cada  $R^1$  es metilo.

En ciertos modos de realización of  $-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ , cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre metilo, etilo,  $n$ -propilo, iso-propilo,  $n$ -butilo, iso-butilo, y terc-butilo. En ciertos modos de realización, cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre metilo y etilo, en ciertos modos de realización, cada  $R^2$  es etilo y, en ciertos modos de realización, cada  $R^2$  es metilo.

En ciertos modos de realización, se puede preparar un éter perfluorado parcialmente prolongado, entendiéndose por extensión parcial el producto de reacción de un éter perfluorado terminado en alqueno con un siloxano terminado en hidrosilano, de manera que el producto comprende una combinación de éteres perfluorados prolongados y éteres perfluorados sin prolongar. Por ejemplo, la reacción de un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional con un siloxano terminado en hidrosilano difuncional en una relación equivalente de  $2 : < 1$  como, por ejemplo,  $2 : 0,8$ ,  $2 : 0,6$ ,  $2 : 0,5$ ,  $2:0,4$  o  $2 : 0,2$ , proporciona predominantemente una mezcla de éteres perfluorados prolongados terminados en alqueno y sin prolongar.

A continuación, se puede rematar o terminar un éter perfluorado terminado en alqueno con un alcoxisilano como  $-\text{OSi}(\text{OR}^2)_3$ , incluyendo por ejemplo, trimetoxisilano, o trietoxisilano para proporcionar un éter perfluorado terminado en alcoxisilano que, en ciertos modos de realización, puede ser una combinación de éteres perfluorados terminados en alcoxisilano prolongados y éteres perfluorados terminados en alcoxisilano sin prolongar.

En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alcoxisilano comprende a éter perfluorado de Fórmula (3), un éter perfluorado de Fórmula (5) y, en ciertos modos de realización, una mezcla de un éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano de Fórmula (3) y un éter perfluorado terminado en alcoxisilano sin prolongar de Fórmula (5).

Las composiciones sin curar que comprenden una combinación de éteres perfluorados prolongados terminados en alcoxisilano y éteres perfluorados terminados en alcoxisilano sin prolongar, p.ej., éteres perfluorados terminados en alcoxi parcialmente prolongados, pueden ser una pasta viscosa a temperatura ambiente y, cuando se curan por humedad, presentan una alta resistencia térmica y otras propiedades útiles en aplicaciones de sellado aeroespacial.

### Composiciones curables por adición

En ciertos modos de realización de la presente divulgación, se proporcionan composiciones curables por adición. Las composiciones curables por adición que proporcionan la presente divulgación se pueden curar por reacción de éteres perfluorados que tienen grupos terminales alqueno,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  (éteres perfluorados terminados en alqueno), con éteres perfluorados que tienen grupos terminales hidrosilano,  $-\text{Si}(\text{R})_2\text{H}$  (éteres perfluorados terminados en hidrosilano), en presencia de un catalizador metálico.

En general, las composiciones curables por adición comprenden un éter perfluorado terminado en alqueno o una mezcla de éteres perfluorados terminados en alqueno, y un éter perfluorado terminado en hidrosilano o una mezcla de éteres perfluorados terminados en hidrosilano. Un éter perfluorado terminado en alqueno puede comprender cualquiera de los divulgados en el presente documento. Un éter perfluorado terminado en hidrosilano puede ser similar a los éteres perfluorados terminados en alcoxisilano divulgados en el presente documento, a excepción de que el éter perfluorado está terminado con uno o más grupos hidrosilano.

En ciertos modos de realización de las composiciones curables por adición, un éter perfluorado terminado en alquenilo puede estar prolongado y/o sin prolongar, y el éter perfluorado terminado en hidrosilano está prolongado.

5 En ciertos modos de realización, una composición curable por adición comprende uno o más éteres perfluorados terminados en alquenilo sin prolongar y una combinación de éteres perfluorados terminados en hidrosilano prolongados y sin prolongar que tiene una funcionalidad media de 2 a 6, de 3 a 6, de 4 a 6, de 3 a 5 y, en ciertos modos de realización, de 4 a 5.

10 En ciertos modos de realización de una composición curable por adición, la relación equivalente entre los grupos alquenilo terminales y los grupos terminales hidrosilano es de 0,5 : 1 a 1,5 : 1, de 0,75 : 1 a 1,25 : 1, de 0,8 : 1 a 1,2 : 1, de 0,9 : 1 a 1,1 : 1, de 0,95 : 1 a 1,05 : 1 y, en ciertos modos de realización, es 1:1.

15 Las composiciones curables por adición comprenden (a) un éter perfluorado terminado en alquenilo, y (b) un éter perfluorado prolongado terminado en hidrosilano.

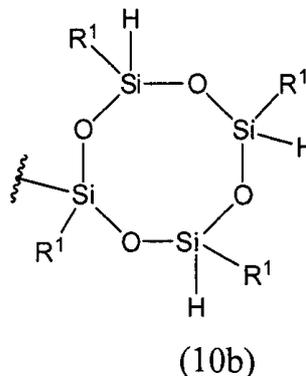
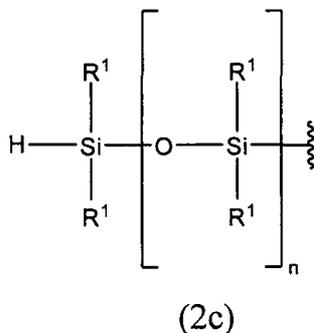
20 En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alquenilo comprende un único tipo de éter perfluorado terminado en alquenilo o una combinación de éteres perfluorados terminados en alquenilo. Un éter perfluorado terminado en alquenilo puede comprender cualquiera de los éteres perfluorados terminados en alquenilo sin prolongar divulgados en el presente documento, como por ejemplo, éter perfluorado terminado en alquenilo sin prolongar de Fórmula  $\text{CH}_2=\text{CH-EPF-CH}=\text{CH}_2$ , o combinaciones de los mismos. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alquenilo puede ser un éter perfluorado terminado en alquenilo sin prolongar difuncional. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alquenilo comprende un éter perfluorado prolongado terminado en alquenilo o una combinación de éteres perfluorados terminados en alquenilo prolongados incluyendo cualquiera de los divulgados en el presente documento como, por ejemplo, un éter perfluorado prolongado terminado en alquenilo de Fórmula (1). En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alquenilo puede ser un éter perfluorado prolongado terminado en alquenilo difuncional. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alquenilo comprende una combinación de éteres perfluorados terminados en alquenilo sin prolongar y éteres perfluorados prolongados terminados en alquenilo. En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en alquenilo comprende una combinación de éteres perfluorados terminados en alquenilo sin prolongar difuncionales y éteres perfluorados terminados en alquenilo prolongados difuncionales.

35 Los éteres perfluorados terminados en hidrosilano útiles en las composiciones curables por adición incluyen éteres perfluorados terminados en hidrosilano difuncionales, éteres perfluorados terminados en hidrosilano que tienen una funcionalidad superior a 2, y combinaciones de los mismos. Los éteres perfluorados terminados en hidrosilano pueden ser éteres perfluorados terminados en hidrosilano prolongados, o combinaciones de los mismos con éteres perfluorados terminados en hidrosilano sin prolongar.

40 En ciertos modos de realización, una composición curable por adición comprende un éter perfluorado terminado en hidrosilano que tiene la estructura de Fórmula (8):

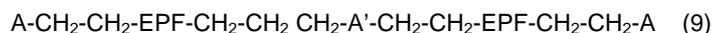


45 en la que cada A- se selecciona independientemente entre una fracción de Fórmula (2c) y Fórmula (10b):



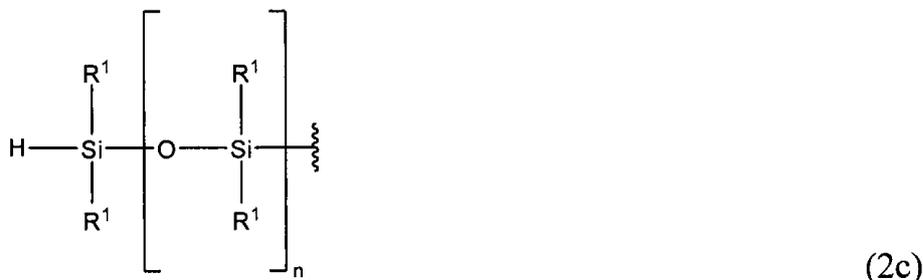
50 en la que cada  $\text{R}^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , cicloalquilo  $\text{C}_{5-6}$ , fenilo, y  $-\text{O-Si}(\text{R}^2)_{3-m}(\text{H})_m$ , en la que cada  $\text{R}^2$  es independientemente alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , m se selecciona entre 0,1, y 2; n es un número entero de 1 a 6; y  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-EPF-CH}_2\text{-CH}_2-$  se deriva de un éter perfluorado terminado en dialquenilo de Fórmula  $\text{CH}_2=\text{CH-EPF-CH}=\text{CH}_2$  en la que -EPF- comprende grupos éter perfluorado.

La composición curable por adición comprende un éter perfluorado prolongado terminado en hidrosilano que tiene la estructura de Fórmula (9):

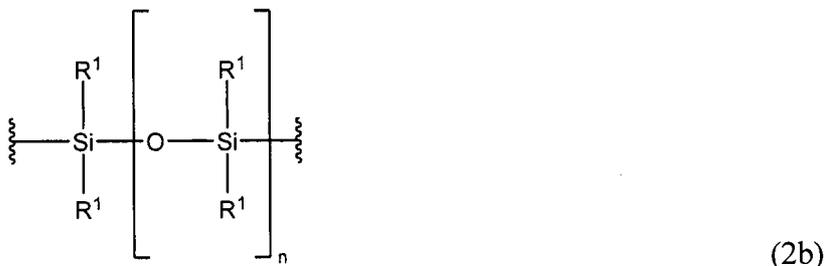


5

en la que cada A- es independientemente un grupo de Fórmula (2c):



10 en la que cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, fenilo, y -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub>(H)<sub>m</sub>, en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-4</sub>; y m se selecciona entre 0, 1 y 2; n es un número entero de 1 a 6; y -A' es un grupo de Fórmula (2c):



15 en la que cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, fenilo, y -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3-m</sub>(H)<sub>m</sub>, en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-4</sub>; y m se selecciona entre 0, 1 y 2; y n es un número entero de 1 a 6; y -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-EPF-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- se deriva de un éter perfluorado terminado en dialqueno CH<sub>2</sub>=CH-EPF-CH=CH<sub>2</sub> en el que -EPF- comprende grupos éter perfluorado.

20 En los éteres perfluorados de Fórmula (8) y Fórmula (9), la fracción -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-EPF-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- puede derivarse de un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional que tiene la estructura CH<sub>2</sub>=CH-EPF-CH=CH<sub>2</sub>; y cada -A y -A' se deriva de un siloxano terminado en hidrosilano.

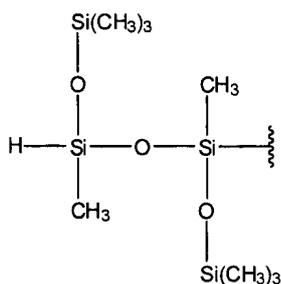
25 En ciertos modos de realización de la Fórmula (8) y Fórmula (9), -EPF- comprende grupos éter perfluorado seleccionados entre -[CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-, -CF<sub>2</sub>-O-[CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-, -[CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-CF<sub>2</sub>-, -[CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>-O]<sub>k</sub>-, -[CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O]<sub>k</sub>-, y una combinación de cualquiera de los mencionados, en los que cada k es independientemente un número entero de 2 a 100.

30 Los éteres perfluorados terminados en hidrosilano que proporciona la presente divulgación se pueden preparar haciendo reaccionar un éter perfluorado terminado en alqueno, como por ejemplo un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional, con un siloxano terminado en hidrosilano. El éter perfluorado terminado en alqueno y el siloxano terminado en hidrosilano pueden ser cualquiera de los divulgados en el presente documento. En ciertos modos de realización, el éter perfluorado terminado en alqueno tiene la estructura CH<sub>2</sub>=CH-EPF-CH=CH<sub>2</sub> y el siloxano terminado en hidrosilano tiene la estructura de Fórmula (2a).

35 En ciertos modos de realización, una composición curable por adición comprende una combinación de éteres perfluorados terminados en hidrosilano de Fórmula (8) y Fórmula (9). En ciertos modos de realización, la composición curable por adición comprende una combinación de éteres perfluorados terminados en alqueno prolongados de Fórmula (1) y en ciertos modos de realización, de Fórmula CH<sub>2</sub>=CH-EPF-CH=CH<sub>2</sub>.

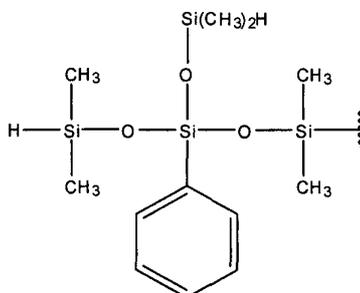
40 En ciertos modos de realización, cuando se utiliza un grupo terminal, y no se utiliza como grupo de extensión se puede seleccionar un silano terminado en hidrosilano entre bis(trimetilsiloxi)-dimetilsiloxano, fenil tris(dimetilsiloxi)silano, tetrametilciclotetrasiloxano (bis(trimetilsiloxi)-dimetilsiloxano (1,1,1,3,5,7,7,7-octametiltetrasiloxano, TMCTS), y tetraquis(dimetilsiloxi)silano (Si-(OSiMe<sub>2</sub>H)<sub>4</sub>).

45 En ciertos modos de realización de la Fórmula (8) y Fórmula (9), cada -A se deriva de bis(trimetilsiloxi)-dimetilsiloxano (1,1,1,3,5,7,7,7-octametiltetrasiloxano), y cada -A' tiene la estructura:



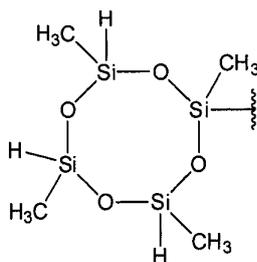
5 y el compuesto correspondiente de Fórmula (8) y/o Fórmula (9) es un éter perfluorado terminado en hidrosilano que tiene al menos dos funcionalidades hidrosilano. Dependiendo de si el siloxano utilizado como grupo de extensión, incluye o no grupos hidrosilano, el compuesto correspondiente de Fórmula (8) y/o Fórmula (9) puede tener más de dos funcionalidades hidrosilano reactivas.

10 En ciertos modos de realización de los compuestos de Fórmula (8) y Fórmula (9), cada -A se deriva de fenilo tris(dimetilsiloxi)silano (3-((dimetilsilil)oxi)-1,2,5-tetrametil-3-feniltrisiloxano), y cada -A tiene la estructura:



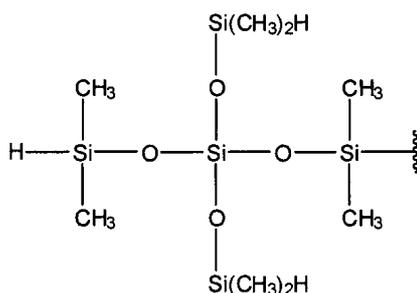
15 y el compuesto correspondiente de Fórmula (8) y/o Fórmula (9) es un éter perfluorado terminado en hidrosilano que tiene al menos cuatro funcionalidades hidrosilano reactivas. Dependiendo de si el siloxano utilizado como grupo de extensión incluye o no grupos hidrosilano, el compuesto correspondiente de Fórmula (8) y/o Fórmula (9) puede tener más de cuatro funcionalidades hidrosilano reactivas.

20 En ciertos modos de realización, cada -A se deriva de tetrametilciclotetrasiloxano(2,4,6,8-tetrametil-1,3,5,7,2,4,6,8-tetraoxatetrasiloxane) (TMCTS), y cada -A tiene la estructura:



25 y el compuesto correspondiente de Fórmula (8) y/o Fórmula (9) es un éter perfluorado terminado en hidrosilano que tiene al menos seis funcionalidades hidrosilano reactivas. Dependiendo de si el siloxano utilizado como grupo de extensión incluye o no grupos hidrosilano, el compuesto correspondiente de Fórmula (8) y/o Fórmula (9) puede tener más de seis funcionalidades hidrosilano reactivas.

En ciertos modos de realización, -A se deriva de tetraquis(dimetilsiloxi)silano, y cada -A tiene la estructura:

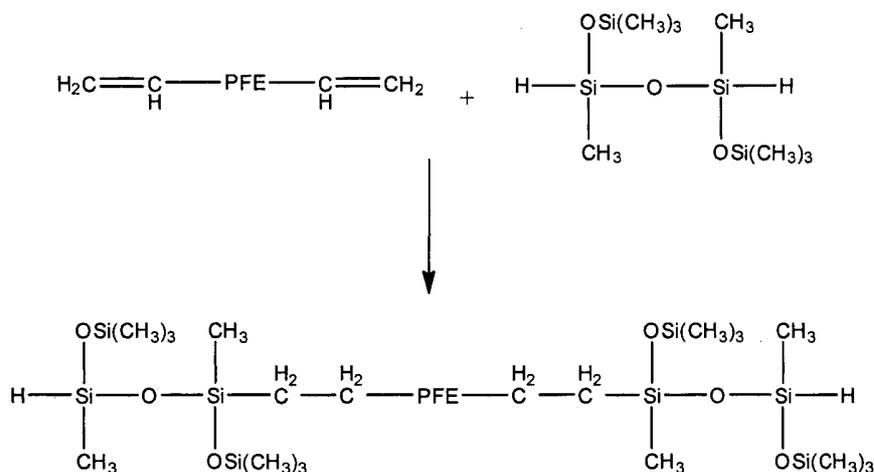


5 y el compuesto correspondiente de Fórmula (8) y/o Fórmula (9) es un éter perfluorado terminado en hidrosilano que tiene al menos seis funcionalidades hidrosilano reactivas. Dependiendo de si el siloxano utilizado como grupo de extensión incluye o no grupos hidrosilano, el compuesto correspondiente de Fórmula (8) y/o Fórmula (9) puede tener más de seis funcionalidades hidrosilano reactivas. En ciertos modos de realización de la Fórmula (8) y Fórmula (9), cada A- es Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H-O-Si(-OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-.

10 Tal como se ha indicado, se pueden preparar también éteres perfluorados terminados en hidrosilano polifuncionales por extensión utilizando un siloxano terminado en hidrosilano para la extensión, seguido del rematado con un siloxano terminado en hidrosilano. Esto se puede llevar a cabo en un proceso en dos etapas que comprende la extensión seguida del rematado o terminación, o en una sola etapa de reacción. Dichas reacciones pueden producir éteres perfluorados terminados en hidrosilano que tienen varias funcionalidades hidrosilano, determinándose la funcionalidad predominante o media según la relación equivalente de los reactantes.

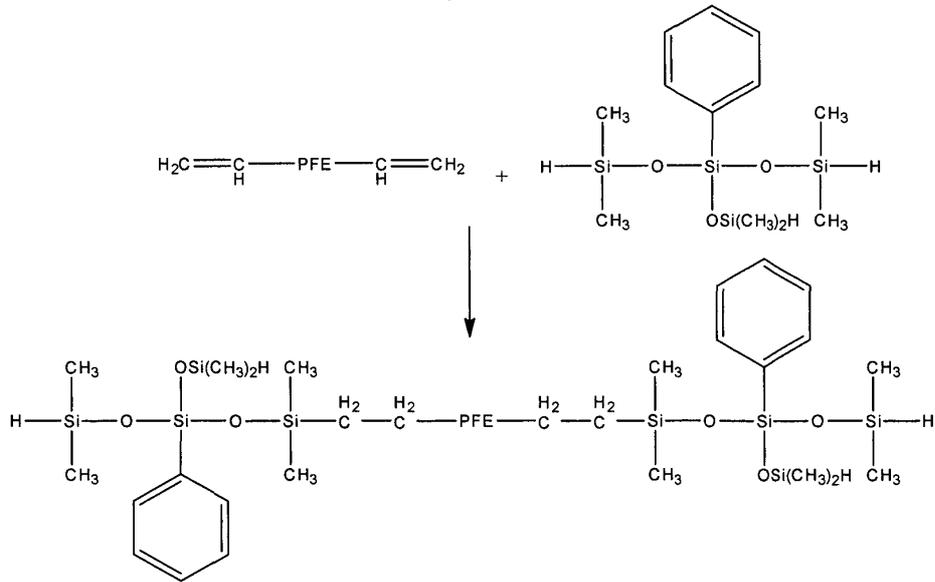
15 Por ejemplo, tal como se muestra en el Esquema 1, se puede preparar un éter perfluorado terminado en hidrosilano difuncional haciendo reaccionar un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional y bis(trimetilsiloxi)-dimetilsiloxano en presencia de un catalizador, como por ejemplo un catalizador de platino, para proporcionar un éter perfluorado terminado en hidrosilano sin prolongar difuncional.

Esquema 1



25 Tal como se muestra en el Esquema 2, se puede preparar un a éter perfluorado terminado en hidrosilano tetrafuncional haciendo reaccionar un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional y fenil tris(dimetilsiloxi)silano en presencia de un catalizador, como por ejemplo catalizador de platino, para proporcionar un éter perfluorado terminado en hidrosilano sin prolongar tetrafuncional.

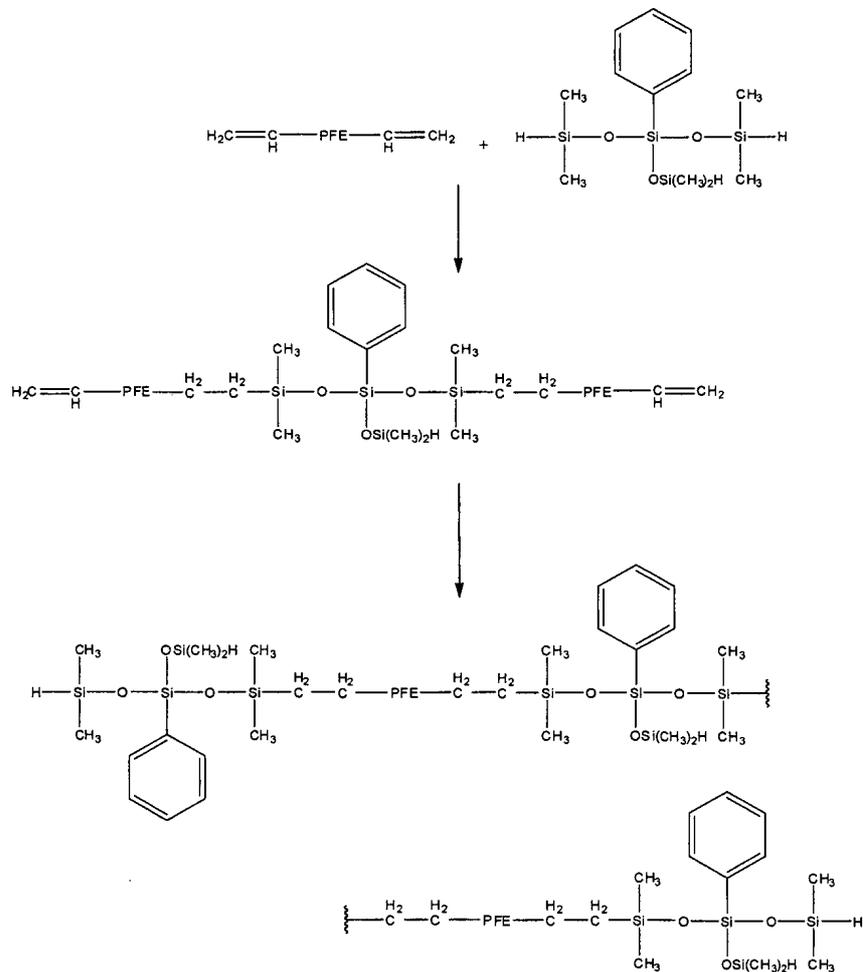
Esquema 2



5 Tal como se muestra en el Esquema 3, se puede preparar un éter perfluorado terminado en hidrosilano pentafuncional haciendo reaccionar un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional y fenil tris(dimetilsiloxi)silano en presencia de un catalizador como, por ejemplo, un catalizador de platino, para proporcionar un éter perfluorado prolongado terminado en hidrosilano pentafuncional en el que el grupo de extensión tiene un solo grupo hidrosilano y grupos terminales fenilo tris(dimetilsiloxi)silano.

10

Esquema 3



En ciertos modos de realización, el éter perfluorado terminado en alqueno es un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional, que puede estar sin prolongar, prolongado o una combinación de los mismos.

5 En ciertos modos de realización, un éter perfluorado terminado en hidrosilano prolongado y/o sin prolongar comprende dos funcionalidades hidrosilano, en ciertos modos de realización, tres funcionalidades hidrosilano, cuatro funcionalidades hidrosilano, cinco funcionalidades hidrosilano, seis funcionalidades hidrosilano y, en ciertos modos de realización, más de seis funcionalidades hidrosilano. Una composición curable por adición proporcionada por la presente divulgación puede comprender una combinación de éteres perfluorados terminados en hidrosilano prolongados y/o sin prolongar que tiene dos grupos terminales hidrosilano, tres, cuatro, cinco, seis, más de seis grupos terminales hidrosilano, o una combinación de cualquiera de los mencionados.

15 Por ejemplo, un sellador proporcionado por la presente divulgación puede comprender un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional, un éter perfluorado terminado en hidrosilano tetrafuncional de Fórmula (9) y un éter perfluorado terminado en hidrosilano pentafuncional de Fórmula (9), en una relación equivalente de 1 : 0,5 : 0,5, respectivamente.

20 A modo de otro ejemplo más, un sellador proporcionado por la presente divulgación puede comprender un éter perfluorado terminado en alqueno difuncional, éter perfluorado terminado en hidrosilano difuncional, un éter perfluorado terminado en hidrosilano tetrafuncional de Fórmula (9), y un éter perfluorado terminado en hidrosilano hexafuncional de Fórmula (9), en una relación equivalente de 1 : 0,15 : 0,7 : 0,15, respectivamente.

25 Entre los catalizadores adecuados para su uso en la reacción del éter perfluorado terminado en alqueno con un siloxano terminado en hidrosilano se incluyen catalizador de Speier (ácido hexacloroplatínico  $H_2PtCl_6$ ) y catalizador de Karstedt (un complejo de platino con divinil tetrametil disiloxano).

### 30 Selladores

Los éteres perfluorados terminados en alcoxilano que proporciona la presente divulgación son útiles en composiciones curables por humedad, como por ejemplo recubrimientos y composiciones de sellador, incluyendo las que se pueden emplear como selladores aeroespaciales y como revestimientos para tanques de combustible. Según esto, ciertos modos de realización que proporciona la presente divulgación conciernen a composiciones, como por ejemplo composiciones de una parte, que incluyen un éter perfluorado terminado en alcoxilano y un agente de curado. En estas composiciones de una parte, se combinan un éter perfluorado terminado en alcoxilano y un agente de curado, opcionalmente, en combinación con otros componentes de composición y se embalan en un único recipiente, cerrado herméticamente contra la humedad, como por ejemplo cerrado herméticamente al vacío o sellado herméticamente con un gas inerte para evitar sustancialmente el curado antes de su uso. Las composiciones son estables a temperatura ambiente en condiciones de sustancial ausencia de humedad. Ausencia de humedad y sustancial ausencia de humedad significa que, aunque la composición pueda contener algo de humedad, la cantidad de humedad no es suficiente como para llevar a efecto el curado de la composición de manera sustancial. Cuando se expone una composición a suficiente humedad, se promueve el curado de la composición para formar un sellador útil en muchas aplicaciones, incluyendo por ejemplo aplicaciones aeroespaciales y similares.

45 Las composiciones curables por adición que comprenden los éteres perfluorados terminados en hidrosilano proporcionados por la presente divulgación son normalmente sistemas en dos partes. En ciertos modos de realización, se pueden proporcionar dichas composiciones, incluyendo selladores, como composiciones de múltiples partes, como por ejemplo composiciones en dos partes, en las que una parte comprende uno o más éteres perfluorados terminados en hidrosilano proporcionados por la presente divulgación y una segunda parte comprende uno o más éteres perfluorados terminados en alqueno proporcionados por la presente divulgación. Se pueden añadir aditivos y/u otros materiales a una u otra parte, según se desee o sea necesario. Las dos partes se pueden combinar y mezclar antes de su uso. En ciertos modos de realización, la vida útil de la composición mixta es de al menos 30 minutos, al menos 1 hora, al menos 2 horas y, en ciertos modos de realización, más de 2 horas, entendiéndose por vida útil el período de tiempo durante el cual la composición mixta sigue siendo adecuada para su aplicación como sellador tras el mezclado. Se puede incluir un catalizador de hidrosilación, como por ejemplo un catalizador de platino, a una u otra parte, o se puede incluir en una tercera parte y combinar antes de la aplicación.

55 En ciertos modos de realización, los éteres perfluorados terminados en alcoxilano y los éteres perfluorados terminados en hidrosilano proporcionados por la presente divulgación pueden estar presentes en una composición en una cantidad de 30 % en peso a 90 % en peso, como por ejemplo de 40 % en peso a 80 % en peso, o, en ciertos modos de realización, de 45 % en peso a 75 % en peso, en los que el % en peso se basa en el peso total de todos los componentes no volátiles de la composición.

65 En ciertos modos de realización, las composiciones pueden comprender uno o más promotores de la adhesión. Un promotor de la adhesión puede estar presente en una cantidad de 0,1 % en peso a 15 % en peso de la composición, menos de 5 % en peso, menos de 2 % en peso, y en ciertos modos de realización, menos de 1 % en peso en función del peso total seco de la composición. Entre los ejemplos de promotor de la adhesión se incluyen fenólicos como resina fenólica Metilon® y organosilanos, como silanos terminados en epoxi-, mercapto-, o amino-, como por

ejemplo Silquest® A-187 y Silquest® A-1100. Dentro de la técnica se conocen otros promotores de la adhesión útiles. Las composiciones pueden comprender un promotor de la adhesión con contenido en azufre como los divulgados en la Solicitud EE.UU. No. 13/529.183 registrada el 21 de junio de 2012.

5 Las composiciones que proporciona la presente invención pueden comprender uno o más tipos de cargas diferentes. Entre las cargas adecuadas se incluyen las conocidas en la técnica, incluyendo cargas inorgánicas, como negro de carbono y carbonato cálcico (CaCO<sub>3</sub>), sílice, óxido de metal, polímeros en polvo y cargas ligeras. Entre las cargas ligeras se incluyen, por ejemplo, las descritas en la Patente EE.UU. No. 6.525.168. En ciertos modos de realización, una composición incluye de 5 % en peso a 60 % en peso de la carga o combinación de cargas, de 10 % en peso a 10  
10 50 % en peso y, en ciertos modos de realización, de 20 % en peso a 40 % en peso, en función del peso seco en total de la composición. Las composiciones que proporciona la presente divulgación pueden incluir además uno o más colorantes, pigmentos, plastificantes, tensioactivos, agentes tixotrópicos, aceleradores como aminas, incluyendo 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano, ignífugos, promotores de la adhesión, disolventes, agentes de enmascaramiento, o una combinación de cualquiera de los mencionados. En ciertos modos de realización de las composiciones proporcionadas por la presente divulgación, está presente un óxido básico en una cantidad de 0,1 % en peso a 10 % en peso, como por ejemplo de 1 % en peso a 10 % en peso, o, en ciertos modos de realización, de 5 % en peso a 10 % en peso, en función del peso total de la composición. Tal como se puede apreciar, se pueden seleccionar las cargas y aditivos empleados en la composición para que sean compatibles entre sí, y también con el componente polimérico, el agente de curado y/o el catalizador.

20 En ciertos modos de realización, las composiciones que proporciona la presente divulgación comprenden un óxido básico. Los óxidos básicos pueden ser particularmente útiles en composiciones curables por humedad en las que pueden actuar como agentes deshidratantes, evitando en virtud de ello un curado prematuro de la composición, si bien cuando se desea el curado, la base que se genera actúa catalizador de curado. En consecuencia, es posible utilizar menos acelerador de curado, como por ejemplo una amina, en las composiciones curables por humedad, lo que puede prolongar más el período de validez de las composiciones. Entre los ejemplos de óxidos básicos adecuados para su uso en las composiciones que proporciona la presente divulgación se incluyen óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de bario o una combinación de cualquiera de los mencionados. En ciertos modos de realización de las composiciones que proporciona la presente divulgación, está presente un óxido básico en una cantidad de 0,1 % en peso a 10 % en peso, como por ejemplo de 1 % en peso a 10 % en peso o, en ciertos modos de realización, de 5 % en peso a 10 % en peso, en función del peso total de la composición.

En ciertos modos de realización, las composiciones curables por humedad incluyen un catalizador de estaño. Entre los ejemplos de catalizadores de estaño adecuados se incluyen compuestos orgánicos de estaño como titanatos alifáticos, incluyendo óxido de dibutil estaño, bis(acetilacetonato) de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño, titanato de tetrabutilo y titanato de tetraetilto.

En ciertos modos de realización, las composiciones curables por adición que proporciona la presente divulgación comprenden un catalizador de platino. Entre los ejemplos de catalizadores de platino adecuados se incluyen catalizador de Speier y catalizador de Karstedt.

En ciertos modos de realización, las composiciones que proporciona la presente divulgación comprenden una carga eléctricamente conductora. Se puede impartir conductividad eléctrica y efectividad de los blindajes EMI/RFI a una composición incorporando materiales conductores. Entre los elementos conductores se pueden incluir, por ejemplo, partículas, tejidos, mallas, fibras de metal o metalizadas, y combinaciones de cualquiera de los mencionados. El metal puede incluirse, por ejemplo, en forma de filamentos, partículas, copos o esferas. Entre los ejemplos de metales se incluyen cobre, níquel, plata, aluminio, estaño y acero. Otros materiales conductores que se pueden utilizar para impartir efectividad de blindaje EMI/RFI a las composiciones de polímero se incluyen partículas o fibras conductoras que comprenden carbono o grafito. En ciertos modos de realización, una composición comprende al menos aproximadamente 20 % en peso y, en ciertos modos de realización, al menos aproximadamente 30 % en peso de una carga eléctricamente conductora.

Las cargas utilizadas para impartir conductividad eléctrica y efectividad de blindaje EMI/RFI a las composiciones de polímero se conocen perfectamente en la técnica. Entre los ejemplos de cargas eléctricamente conductoras se incluyen cargas a base de metales nobles eléctricamente conductoras como, por ejemplo, plata pura; metales nobles revestidos con metales nobles como oro revestido con plata; metales no nobles revestidos con metales nobles, como cobre, níquel o aluminio revestidos con plata, por ejemplo, partículas de núcleo de aluminio revestidas con plata o partículas de cobre revestidas con platino; vidrio, plástico o cerámica metalizados con metal noble, como microesferas de vidrio metalizadas con plata, aluminio revestido con metal noble o microesferas de plástico metalizadas con metal noble; mica revestida con metal noble; y otras cargas conductoras de metal noble similares. Se pueden utilizar también materiales a base de metal no noble e incluyen por ejemplo metales no nobles revestidos con metal no noble, como por ejemplo partículas de hierro revestidas con cobre o cobre níquelado; metales no nobles, p.ej. cobre, aluminio, níquel, cobalto; no metales metalizados con metales no nobles, p.ej. grafito y materiales no metálicos como negro de carbono y grafito níquelados. También pueden ser útiles combinaciones de cargas conductoras eléctricamente para satisfacer las propiedades deseadas de conductividad, efectividad de blindaje EMI/RFI y otras propiedades adecuadas para una aplicación en particular.

La forma y el tamaño de la carga conductora eléctricamente utilizada en la composición que proporciona la presente divulgación pueden ser cualquier forma y tamaño apropiado para impartir efectividad de blindaje EMI/RFI a la composición curada. Por ejemplo, las cargas pueden tener cualquier forma que se utilice normalmente en la fabricación de cargas eléctricamente conductoras, incluyendo esférica, en copos, plaquetas, partículas, polvo, irregular, fibra y similares. En ciertas composiciones que proporciona la presente divulgación, la composición base puede comprender grafito niquelado en forma de partícula, polvo o copo. En ciertos modos de realización, la cantidad de grafito niquelado en la composición base puede oscilar entre 40 % en peso y 80 % en peso y, en ciertos modos de realización entre 50 % en peso y 70 % en peso, en función del peso total de la composición base. En ciertos modos de realización, la carga eléctricamente conductora puede comprender una fibra de níquel. La fibra de níquel puede tener un diámetro comprendido en el intervalo de 10  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$  y tener una longitud comprendida en el intervalo de 250  $\mu\text{m}$  a 750  $\mu\text{m}$ . Una composición base puede comprender por ejemplo una cantidad de fibra de níquel comprendida en el intervalo de 2 % en peso a 10 % en peso y, en ciertos modos de realización, de 4 % en peso a 8 % en peso, en función del peso total de la composición base.

También pueden ser útiles para impartir conductividad eléctrica a la composición que proporciona la presente divulgación fibras de carbono, en particular, fibras de carbono grafitadas. Las fibras de carbono formadas a través de métodos de pirolisis en fase vapor y grafitadas por tratamiento térmico y que son huecas o sólidas con un diámetro de la fibra comprendido entre 0,1 micras y varias micras, tienen una alta conductividad eléctrica. Las microfibras, nanotubos y fibrillas de carbono que tienen un diámetro exterior de menos de 0,1 micras a decenas de nanómetros, tal como se divulga en la patente EE.UU. No. 6.184.280, se pueden utilizar como cargas eléctricamente conductoras.

El tamaño de partícula medio de la carga eléctricamente conductoras puede estar dentro de un intervalo que sea útil para impartir la conductividad eléctrica a la composición. Por ejemplo, en ciertos modos de realización, el tamaño de partícula de una o más cargas puede estar comprendido entre 0,25  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$ , en ciertos modos de realización puede oscilar entre 0,25  $\mu\text{m}$  y 75  $\mu\text{m}$  y, en ciertos modos de realización puede oscilar entre 0,25  $\mu\text{m}$  y 60  $\mu\text{m}$ .

En ciertos modos de realización, se pueden utilizar polímeros eléctricamente conductores para impartir o modificar la conductividad eléctrica de la composición que proporciona la presente divulgación. Los polímeros que tienen átomos de azufre incorporados en los grupos aromáticos o adyacentes a enlaces dobles, como por ejemplo sulfuro de polifenileno y politiofeno, son conocidos por sus propiedades de conductividad de la electricidad. Otros polímeros eléctricamente conductores incluyen por ejemplo, polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno)vinileno, y poliacetileno. Las composiciones que proporciona la presente divulgación pueden comprender más de una carga eléctricamente conductora, pudiendo ser la carga eléctricamente conductora adicional de los mismos o diferentes materiales y de las mismas o diferentes formas. Por ejemplo, una composición de sellador puede comprender fibras de níquel eléctricamente conductoras y grafito niquelado eléctricamente conductor en forma de polvo, partículas o copos. La cantidad y el tipo de carga eléctricamente conductora se puede seleccionar para producir una composición de sellador que, al curarse, presente una resistencia de lámina (resistencia de las cuatro puntas) de menos de 0,50  $\Omega/\text{cm}^2$  y, en ciertos modos de realización, una resistencia de lámina de menos de 0,15  $\Omega/\text{cm}^2$ . La cantidad y el tipo de carga también se puede seleccionar para proporcionar un blindaje EMI/RFI por encima de un intervalo de frecuencia de 1 MHz a 18 GHz para una abertura sellada utilizando la composición de sellador que proporciona la presente divulgación.

Se puede minimizar o evitar la corrosión galvánica de superficies metálicas diferentes y las composiciones conductoras de la presente divulgación añadiendo inhibidores de la corrosión a la composición y/o seleccionando cargas conductoras apropiadas. En ciertos modos de realización, los inhibidores de la corrosión incluyen cromato de estroncio cromato de calcio, cromato de magnesio y combinaciones de los mismos. En los documentos patente EE.UU. No. 5.284.888 y patente EE.UU. No. 5.270.364 se describe el uso de triazoles aromáticos para inhibir la corrosión de superficies de aluminio y acero. En ciertos modos de realización, se puede utilizar un barredor de oxígeno sacrificial como Zn como inhibidor de la corrosión. En ciertos modos de realización, el inhibidor de la corrosión puede comprender menos de 10 % en peso del peso total de la composición eléctricamente conductora. En ciertos modos de realización, el inhibidor de la corrosión puede comprender una cantidad en el intervalo de 2 % en peso a 8 % en peso del peso total de la composición eléctricamente conductora. Se puede minimizar o evitar también la corrosión entre superficies de metal diferentes mediante la selección del tipo, cantidad y propiedades de las cargas conductoras que comprenden la composición.

## Usos

Las composiciones que proporciona la presente divulgación se pueden utilizar, por ejemplo, en selladores, recubrimientos, encapsulantes y materiales de encapsulado. Un sellador incluye una composición capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir las condiciones operativas, tales 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 una cubierta que se aplica sobre la superficie de un sustrato, por ejemplo, para mejorar las propiedades del sustrato, tales como el aspecto, la adhesión, la humectabilidad, la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste, la resistencia a los combustibles y/o la resistencia a la abrasión. Una composición de encapsulado incluye un material útil en un ensamblaje electrónico para proporcionar resistencia al

impacto y la vibración y para excluir agentes de humedad y de corrosión. En ciertos modos de realización, las composiciones de sellador que proporciona la presente divulgación son útiles, p.ej., como selladores aeroespaciales y como revestimientos para tanques de combustible.

5 Las composiciones, incluyendo los selladores, que proporciona la presente divulgación se pueden aplicar a toda una variedad de sustratos. Entre los ejemplos de sustratos sobre los que se puede aplicar la composición se incluyen metales, como por ejemplo titanio, acero inoxidable y aluminio, pudiendo estar cualquiera de ellos anodizado, imprimado, recubierto con una sustancia orgánica o recubierto con cromato; epoxi; uretano; grafito, compuesto de fibra de vidrio; Kevlar®; acrílicos; y policarbonatos. En ciertos modos de realización, las composiciones que  
10 proporciona la presente divulgación pueden aplicarse sobre un recubrimiento sobre un sustrato, como por ejemplo un recubrimiento de poliuretano.

Las composiciones que proporciona la presente divulgación se pueden aplicar directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una subcapa a través de un proceso de recubrimiento adecuado conocido entre las personas  
15 especializadas en la técnica.

Las composiciones que proporciona la presente divulgación se pueden aplicar directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una subcapa o un recubrimiento a través de los procesos de recubrimiento adecuados conocidos entre las personas especializadas en la técnica.  
20

Asimismo, se proporcionan métodos para sellar una abertura utilizando la composición que proporciona la presente divulgación. Dichos métodos comprenden por ejemplo la aplicación de la composición que proporciona la presente divulgación sobre una superficie para sellar una abertura y el curado de la composición. En ciertos modos de realización, se puede curar la composición en condiciones ambientales, entendiéndose por condiciones ambientales  
25 una temperatura de 20 °C a 25 °C, y humedad atmosférica. En ciertos modos de realización, se puede curar la composición en condiciones que abarcan una temperatura de 0 °C a 100 °C y una humedad de 0 % HR a 100 % HR (o en el caso de una composición curable por humedad, a una humedad superior a 0 % HR). En ciertos modos de realización, la composición se puede curar a una temperatura más alta, como por ejemplo al menos 30 °C, al menos 40 °C, y en ciertos modos de realización, al menos 50 °C. En ciertos modos de realización, se puede curar la  
30 composición a temperatura ambiente, p.ej., 25°C. En ciertos modos de realización, se puede curar la composición con exposición a radiación actínica, como por ejemplo radiación de ultravioleta. Tal como se podrá apreciar, es posible aplicar también los métodos para sellar aberturas de vehículos aeroespaciales, incluyendo aviones y vehículos aeroespaciales.

35 En ciertos modos de realización, para el almacenamiento y el transporte, se combinan los componentes de la composición que incluyen un éter perfluorado terminado en alcoxisilano y un agente de curado en un recipiente y se cierra herméticamente contra la humedad. Mientras está cerrado herméticamente contra la humedad en el recipiente, la composición curable por humedad es estable y permanece sustancialmente sin curar durante un período de tiempo prolongado.  
40

Para las composiciones curables por adición, se pueden mezclar las dos partes antes de su uso y aplicarse sobre el sustrato siempre y cuando los componentes mezclados permanezcan manejables. Las composiciones curables por adición incluyen un catalizador de hidrosilación, como por ejemplo un catalizador de platino en la parte que contiene olefina, la parte que contiene sililo, o se puede incluir en una tercera parte combinada con las partes primera y  
45 segunda antes de la aplicación.

Cuando se exponen a la humedad del aire, los componentes de las composiciones curables por humedad que proporciona la presente divulgación reaccionan para proporcionar composiciones curadas, incluyendo composiciones de sellador.  
50

[0143] En ciertos modos de realización, la composición que proporciona la presente divulgación consigue un curado sin pegajosidad en menos de aproximadamente 2 horas, menos de aproximadamente 4 horas, menos de aproximadamente 7 horas y, en ciertos modos de realización, menos de aproximadamente 10 horas a una temperatura de menos de aproximadamente 93°C (200°F).  
55

Las composiciones curadas, como por ejemplo selladores curados, presentan propiedades aceptables para su uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, es deseable que los selladores utilizados en aviación y aplicaciones aeroespaciales presenten las siguientes propiedades: resistencia al pelado de más de 3,50 N/mm (20 libras por pulgada lineal (pli)) en sustratos Especificación de Material Aeroespacial (AMS) 3265B determinada en condiciones  
60 en seco, seguido de la inmersión en JRF durante 7 días y seguido de la inmersión en una solución de 3 % NaCl con arreglo a las especificaciones de prueba AMS 3265B ; una resistencia a la tracción comprendida entre 2,07 MPa (300 libras por pulgada cuadrada (psi) y 2,76 MPa (400 psi); una resistencia al desgarro superior a 8,76 kN/m (50 libras por pulgada lineal (pli)); elongación entre 250 % y 300 %; y dureza por encima de 40 durómetros A. Estas propiedades de sellador curado, junto con otras propiedades apropiadas para aplicaciones de aviación y aeroespaciales se divulgan en AMS 3265B, que se incorpora en su totalidad en el presente documento como  
65 referencia. Asimismo, es deseable que, cuando se curan, las composiciones curables de la presente divulgación

utilizadas en aplicaciones de aviación y aeronaves presenten un porcentaje de expansión del volumen no superior a un 25% tras la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y la presión ambiente en un combustible de Referencia para aviones tipo I (JRF Tipo I). Otras propiedades, intervalos y/o umbrales pueden ser apropiados para otras aplicaciones de sellador.

5 [0145] En ciertos modos de realización, las composiciones que proporciona la presente divulgación son resistentes a los combustibles. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión “resistente a los combustibles” significa que una composición, cuando se aplica sobre un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, como por ejemplo un sellador, que presenta un porcentaje de expansión del volumen no superior a 40 %, en algunos casos no superior a 25 %, en algunos casos no superior a 20 % y en otros casos más no más de 10 %, tras la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y presión ambiente en JRF Tipo I con arreglo a métodos similares a los descritos en ASTM D792 (American Society for Testing y Materials) o AMS 3269 (Especificación de Material Aeroespacial). El fluido de Referencia para Aviones JRF Tipo I, tal como se emplea para la determinación de resistencia a los combustibles, tiene la siguiente composición: tolueno:  $28 \pm 1\%$  en volumen; ciclohexano (técnico):  $34 \pm 1\%$  en volumen; isooctano:  $38 \pm 1\%$  en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario:  $1 \pm 0,005\%$  en volumen (véase AMS 2629, publicado el 1 de julio de 1989, § 3.1.1 etc., disponible por SAE (Society of Automotive Engineers)).

20 En ciertos modos de realización, las composiciones proporcionan un producto curado, como por ejemplo, un sellador, que presenta una elongación a la tracción de al menos 100% y una resistencia a la tracción de al menos 2,76 MPa (400 psi) cuando se mide con arreglo al procedimiento descrito en AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de prueba AS5127/1, § 7.7.

25 En ciertos modos de realización, las composiciones proporcionan un producto curado, como por ejemplo un sellador, que presenta una resistencia al esfuerzo de cizalla superior a 1,38 MPa (200 psi) y en algunos casos al menos 2,76 MPa (400 psi) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en SAE AS5127/1 párrafo 7.8.

30 En ciertos modos de realización, un sellador que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación satisface o está por encima de los requisitos para los selladores aeroespaciales, tal como se establece en AMS 3277.

35 Asimismo, se proporciona métodos para sellar una abertura utilizando la composición que proporciona la presente divulgación. Estos métodos comprenden por ejemplo la aplicación de la composición que proporciona la presente divulgación sobre una superficie para sellar una abertura y curar dicha composición. En ciertos modos de realización, se proporciona un método para sellar una abertura que comprende (a) aplicar una composición de sellador proporcionada por la presente divulgación sobre una o más superficies que definen la abertura, (b) ensamblar las superficies que definen la abertura y (c) curar el sellador para proporcionar una abertura sellada.

40 Se divulgan también las aberturas, incluyendo aberturas de vehículos aeroespaciales, selladas con las composiciones que proporciona la presente divulgación

45 En ciertos modos de realización, una composición de sellador eléctricamente conductora proporcionada por la presente divulgación presenta las siguientes propiedades medidas a temperatura ambiente tras la exposición a 260 °C (500 °F) durante 24 horas: una resistividad superficial de menos de 1 ohmios/cuadrado, una resistencia a la tracción superior a 1,38 MPa (200 psi), una elongación superior a 100%, y un fallo cohesivo de 100% medido con arreglo a MIL-C-27725.

50 En ciertos modos de realización, un sellador curado que comprende una composición curable por adición proporcionada por la presente divulgación presenta las siguientes propiedades cuando se cura durante 2 días a temperatura ambiente, 1 día a 60 °C (140 °F), y 1 día a 93 °C (200 °F): una dureza en seco de 49, una resistencia a la tracción de 2,95 MPa (428 psi), una elongación de 266%; y al cabo de 7 días en JRF Tipo I, una dureza de 36, una resistencia a la tracción de 2,15 MPa (312 psi), y una elongación de 247%.

## Ejemplos

55 Los modos de realización que proporciona la presente divulgación se ilustran con mayor profundidad haciendo referencia a los siguientes ejemplos, en los que se describe la síntesis, las propiedades y los usos de determinados éteres perfluorados y composiciones que comprenden dichos éteres perfluorados. Para las personas especializadas en la técnica será evidente la posibilidad de introducir en la práctica muchas modificaciones, tanto para los materiales como para los métodos, sin alejarse por ello del alcance de la divulgación.

60 **Ejemplo 1**

### Éter de dialilo de Fluorolink®-D

65 Se extrajo éter perfluorado diol Fluorolink®-D (Solvay) cinco veces con un peso equivalente de isopropanol. La eliminación de los disolventes de la porción polimérica proporcionó fracciones diol de mayor peso molecular. Se llevó

a cabo la allación del diol siguiendo una versión modificada del procedimiento para la allación de fenol descrita por Wu et al., Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34 (5), 1536-1538. Se estimó que el éter de dialilo tenía un peso molecular de aproximadamente 3.500 a aproximadamente 4.200, sobre la base de varios lotes.

## 5 Ejemplo 2

### Síntesis de olefina intermedia

Se cargó el éter de dialilo del Ejemplo 1 (150 g, 0,0357 moles) en un matraz de fondo Redondo de 3 bocas, de 250 ml. El matraz estaba equipado con un agitador, una sonda de temperatura y un adaptador de gas. Se evacuó el polímero a 66 °C/ 7-8 mmHg durante 1 h y se enfrió a temperatura ambiente. Se liberó el vacío bajo atmósfera de nitrógeno, se añadió una solución de catalizador de platino (0,1 g, PC075, United Chemical Technologies) en  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno (0,5 ml) y se agitó el contenido a temperatura ambiente durante 1 h. Se añadió 1,3-bis(trimetilsiloxi)-1,3-dimetildisiloxano (5,727 g, 0,0202 moles, Gelest) junto con 0,5 ml de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno y se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 9,5 h. La viscosidad de la mezcla de reacción fue 1,84 poises. Se añadió otra porción (0,2 g) de 1,3-bis(trimetilsiloxi)-1,3-dimetildisiloxano (cantidad total: 1,927 g, 0,0209 moles) junto con 0,5 ml de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno y se calentó la mezcla de reacción a 38-39 °C durante 3 h. La viscosidad aumentó ligeramente a 1,94 poises. Se introdujo fenil tris(dimetilsiloxi) silano (1,571 g, 0,0048 moles, Gelest) junto con 0,5 ml de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno. Se calentó la mezcla de reacción a 38-39 °C durante 13,5 h y se evacuó (vacío: 7-8 mmHg) durante 1 h para proporcionar un producto intermedio de olefina que tenía una viscosidad de 0,732 Pas (7.32 poise), un equivalente de olefina teórico de 9438, y una funcionalidad teórica de aproximadamente 2,8.

## Ejemplo 3

### 25 Síntesis de polímero I curable por humedad

Se cargó la muestra del producto intermedio de olefina recién preparado del ejemplo 2 (49 g, 0,0015 moles) en un matraz de fondo redondo, de 3 bocas, de 100 ml. El matraz estaba equipado con un agitador, una sonda de temperatura y un adaptador de gas. La muestra de producto intermedio de olefina recién preparada contenía un catalizador de platino y no se añadió ningún catalizador adicional durante la reacción de hidrosilación. Sin dejar de agitar, se añadió metildimetoxisilano (1,4 g; 0,0132 moles) y se agitó la mezcla durante una hora más. Se calentó la mezcla de reacción a 74 °C durante 5 h y se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió otra porción (0,4 g, 0,0038 moles) de metildimetoxisilano y se continuó agitando a 74 °C durante 8 h. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción a 60 °C y se evacuó (vacío: 7-8 mmHg) durante 1 h para proporcionar un polímero I curable por humedad que tenía una viscosidad de 2,06 Pas (20,6 poise).

## Ejemplo 4

### 40 Síntesis de silano polimérico tetrafuncional

Se cargó el éter de dialilo del Ejemplo 1 (20 g, 0,0055 moles) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 100 ml. El matraz estaba equipado con un agitador, una sonda de temperatura y un adaptador de gas. Se lavó por descarga de nitrógeno seco el matraz. Se añadió una solución de catalizador de platino (PC075) (0,015 g) en  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno (1 ml) y se agitó el contenido a temperatura ambiente durante 45 min. Se introdujo fenil tris(dimetilsiloxi)silano (4 g, 0,0121 moles) y se agitó la mezcla durante 10 h. Se añadió otra porción del catalizador de platino PC075 (0,15 g disueltos en 1 ml de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno) y se agitó a temperatura ambiente durante 8 h. Se lavó la mezcla de reacción con dos porciones de 120 ml de tolueno para eliminar el catalizador y el silano sin consumir. La eliminación de los disolventes residuales al vacío (1 h a temperatura ambiente /7-8 mmHg) proporcionó un polímero transparente que tenía una viscosidad de 0,443 Pas (4,43 poises).

## 50 Ejemplo 5

### Síntesis de olefina por curado de adición

Se cargó el éter de dialilo del Ejemplo 1 (80 g, 0,0219 moles) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 100 ml. El matraz estaba equipado con un agitador, una sonda de temperatura y un adaptador de gas. Se lavó el matraz por descarga de nitrógeno seco. Se añadió una solución de catalizador de platino (PC075) (0,015 g) en  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno (1 ml) y se agitó el contenido a temperatura ambiente durante 1 h. Se añadió 1,3-bis(trimetilsiloxi)-1,3-dimetildisiloxano (3,515 g, 0,124 mole) junto con 1 ml de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 1,5 h y a 43-48 °C durante 5 h. En esta fase, la viscosidad de la mezcla de reacción era 2,44 poises. Se introdujo fenil tris(dimetilsiloxi)silano (0,964 g, 0,0029 moles) con 0,5 ml de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 1 h y después a 47-48 °C durante 7 h. La eliminación de los disolventes al vacío (1 h a temperatura ambiente /7-8 mmHg) proporcionó un polímero líquido que tenía una viscosidad de 1,9 Pas (19 poises) y una funcionalidad teórica de 2,8.

65

**Ejemplo 6****Catalizador de estaño para sellador curado por humedad**

5 Se molió una mezcla de dióxido de dibutil estaño (34,72 g), aditivo humectante y de dispersión Dysperbyk® 110 (16,67 g) y 1-butanol (6,94 g) utilizando una cuchilla de mezclado de alta velocidad hasta formar una dispersión adecuada. Se añadieron aceite de poliéter perfluorado, Demnum™ S-200 (27,78 g, Daikin Industries), y agua destilada (13,89 g) sucesivamente y siguiendo cada adición de molienda adicional.

**Ejemplo 7****Sellador curado por humedad**

15 Se preparó una mezcla de polímero mezclando el polímero I curable por humedad del Ejemplo 3 (37,1 g) con Demnum™ S-200 (3,71 g). Por separado, se preparó una mezcla de carga pulverizando una mezcla de carbonato cálcico (7,42 g), óxido de hierro rojo (1,484 g), óxido de zinc (1,484 g), y trifenil imidazol (estabilizador térmico, 0,371 g), seguido de mezclado con negro de carbono (6,678 g). Se preparó una base por molienda manual de la mezcla de polímero con pequeñas porciones de la mezcla de carga. A continuación se molió manualmente la base con el catalizador (0,6 g) del Ejemplo 6 y se obtuvo un emanado. Se curó a temperatura ambiente el emanado durante 3 días y a continuación a 60 °C (140°F) durante 4 días. Las propiedades de la composición curada fueron las siguientes: dureza: 25 (Shore A); elongación (325%); y resistencia a la tracción: 1,38 MPa (200 psi). Se mantuvo una pequeña pieza de la muestra de ensayo curada a 177 °C durante una estimación cualitativa de las propiedades térmicas. La muestra de ensayo perdió un 7 % de su peso original al cabo de 3.652 h.

**Ejemplo 8****Polímero II curable por humedad**

30 Se cargó el éter de dialilo del Ejemplo 1 (40 g, 0,0095 mole) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas, de 100 ml. El matraz estaba equipado con un agitador, una sonda de temperatura y un adaptador de gas. Se lavó el matraz por descarga con nitrógeno. Sin dejar de agitar, se añadió una solución de catalizador de platino (0,04 g, PC075) en  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno (0,5 ml) y se agitó el contenido a temperatura ambiente durante 1 h. Se añadió 1,3-bis(trimetilsiloxi)-1,3-dimetildisiloxano (1,553 g, 0,0055 moles, Gelest) junto con 0,5 ml de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 1 h y después a 49-50 °C durante 2,5 h. Se introdujo fenil tris(dimetilsiloxi)silano (0,426 g, 0,0013 moles) con 1 ml de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno y se calentó la mezcla de reacción a 49-50 °C durante 7 h. La evacuación de la mezcla de reacción (temperatura ambiente a 50 °C/40 min, vacío: 7-8 mmHg) proporcionó un producto intermedio de olefina. Se añadió metildimetoxisilano (1,5 g; 0,0132 moles) junto con 1 ml de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno a 50 °C. Se continuó el calentamiento a 50 °C durante 4 h y, a continuación a 79 °C durante 2,5 h. La evacuación de la mezcla de reacción proporcionó un polímero II curable por humedad.

**Ejemplo 9****Sellador curado por humedad**

45 Se molió manualmente el polímero II curable por humedad del Ejemplo 8 (38 g) con trifenil imidazol (estabilizador térmico, 0,38 g) y carbonato cálcico (7,6 g). Se añadieron negro de carbono (6,84 g), óxido de hierro rojo (1,52 g), óxido de zinc (1,52 g) y Demnum™ S-200 (3,8 g) sucesivamente y se siguió cada adición de molienda adicional. A continuación, se molió manualmente el catalizador de estaño (0,6 g) del Ejemplo 6 con la mezcla y se obtuvo un emanado. Se curó el emanado en una atmósfera de alta humedad/temperatura ambiente durante 4 días. Las propiedades de la composición curada fueron las siguientes: dureza: 33 (Shore A); elongación: 287 %; resistencia a la tracción: 1,52 MPa (221 psi). Se utilizaron las muestras curadas para determinar los cambios de las propiedades físicas tras la exposición a 177°C y la inmersión en JRF Tipo I, así como fluido hidráulico Skydrol (SkydrolLD-4). En las Tablas 1 y 2 se presentan los resultados.

Tabla 1. Exposición de sellador II curado por humedad a JRF Tipo I y fluido Skydrol (LD-4)

<b>Exposición de sellador II a JRF Tipo I y fluido Skydrol (LD-4)</b>		
<b>Exposición</b>	<b>Elongación (%)</b>	<b>Resistencia a la tracción MPa (psi)</b>
Una semana en JRF Tipo I	208	0,58 (84)
6 días en Skydrol (LD-4)	400	Aceptable

Tabla 2. Exposición de Sellador II curado por humedad a 177 °C

Exposición a 177°C		
Horas a 177°C	Elongación (%)	Resistencia a la tracción MPa (psi)
0	287	1,52 (221)
1000	140	1,57 (227)
1500	100	1,63 (236)
2.382	87	1,68 (244)

**Ejemplo 10****5 Sellador curable por adición**

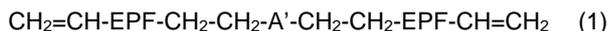
Se molió una mezcla de tres cargas, carbonato cálcico (2,30 g), óxido de hierro rojo (1,33 g) y óxido de zinc (1,66 g), hasta obtener un polvo fino. En un vaso por separado, se cargaron y se mezclaron el producto intermedio de olefina del Ejemplo 5 (10,0 g), el polímero de silano del Ejemplo 4 (2,1 g), y éter perfluorado fluido Demnum™ S-200 (1,21 g). Se mezcló la carga, en tres porciones, con la parte polimérica. Se añadió catalizador de platino (0,025 g de solución al 3,28% de PC075 en  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno). Se mezcló el contenido y se extendió en una tapa de plástico (diámetro: 6,35 cm (2,5 pulgadas)). El curado de la dispersión durante 4 días a temperatura ambiente y después durante 24 horas a 70 °C proporcionó una muestra de ensayo elastómero. La muestra de ensayo curada perdió 1,17 % de su peso original tras la exposición a 135 °C durante 2 meses.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable por humedad que comprende un éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano, en la que el éter perfluorado prolongado terminado en alcoxisilano comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden:

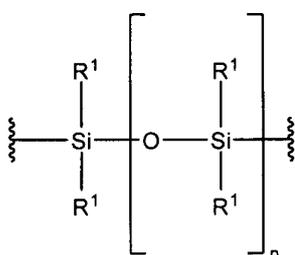
(a) un éter perfluorado prolongado terminado en alqueno, en donde el éter perfluorado prolongado terminado en alqueno comprende:

un compuesto de Fórmula (1):



en la que:

-A<sup>1</sup>- comprende una fracción de Fórmula (2b):



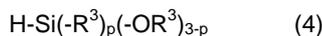
(2b)

en la que:

cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, fenilo y -O-Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, en donde  
 cada R<sup>2</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-4</sub>; y  
 n es un número entero de 1 a 6; y  
 cada CH<sub>2</sub>=CH-EPF-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- se deriva de un éter perfluorado terminado en alqueno CH<sub>2</sub>=CH-EPF-CH=CH<sub>2</sub>, en el que -EPF- comprende grupos éter perfluorado; y

(b) un alcoxisilano.

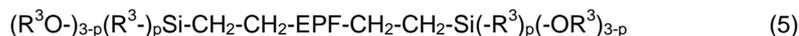
2. La composición curable por humedad de la reivindicación 1, en la que el alcoxisilano comprende un compuesto de Fórmula (4):



en la que:

p se selecciona entre 0, 1 y 2; y  
 cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>.

3. La composición curable por humedad de la reivindicación 1, que comprende un éter perfluorado sin prolongar terminado en alcoxisilano de Fórmula (5):



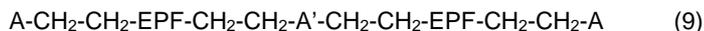
en la que:

cada p se selecciona independientemente entre 0, 1 y 2;  
 cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>; y  
 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-EPF-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- se deriva de un éter perfluorado terminado en alqueno, CH<sub>2</sub>=CH-EPF-CH=CH<sub>2</sub>, en el que  
 -EPF- comprende grupos éter perfluorado.

4. Una composición curable por adición que comprende:

(a) un éter perfluorado terminado en alqueno; y  
 (b) un éter perfluorado prolongado terminado en hidrosilano, en donde el éter perfluorado prolongado terminado

en hidrosilano comprende un compuesto que tiene la estructura de Fórmula (9);



5 en la que:

cada A- se selecciona independientemente entre una fracción de Fórmula (2c):



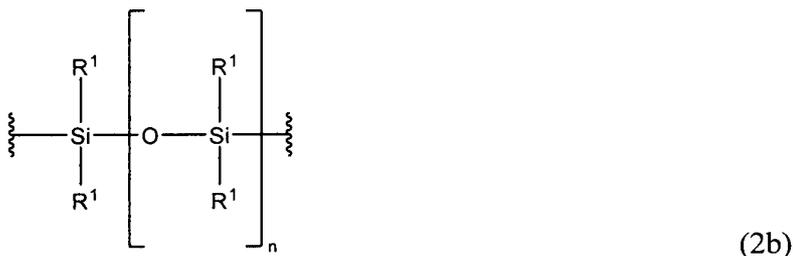
10

en la que:

cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-4}$ , cicloalquilo  $C_{5-6}$ , fenilo y  $-O-Si(R^2)_{3-m}(H)_m$ , en donde cada  $R^2$  es independientemente alquilo  $C_{1-4}$ ; y m se selecciona entre 0, 1 y 2; y n es un número entero de 1 a 6;

15

-A'- comprende una fracción de Fórmula (2b):



20

en la que:

cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-4}$ , cicloalquilo  $C_{5-6}$ , fenilo y  $-O-Si(R^2)_{3-m}(H)_m$ , en donde cada  $R^2$  es independientemente alquilo  $C_{1-4}$ ; y m se selecciona entre 0, 1 y 2; y n es un número entero de 1 a 6; y  
 $-CH_2-CH_2-EPF-CH_2-CH_2-$  se deriva de un éter perfluorado terminado en alqueno  $CH_2=CH-EPF-CH=CH_2$  en el que  
 $-EPF-$  comprende grupos éter perfluorado.

25

30 5. La composición curable por adición de la reivindicación 4, en la que el éter perfluorado terminado en alqueno comprende grupos éter perfluorado seleccionados entre  $[-CF_2-CF_2-CF_2-O-]_k$ ,  $-CF_2-O-[-CF_2-CF_2-O-]_k$ ,  $[-CF_2-O-]_k-CF_2-$ ,  $[-CF(CF_3)-CF_2-O-]_k$ ,  $[-CF_2-CF(CF_3)-O-]_k$ , y una combinación de cualquiera de los anteriores, en donde cada k es independientemente un número entero de 2 a 100.

35 6. La composición curable por adición de la reivindicación 4, en la que el éter perfluorado terminado en alqueno es difuncional.

7. La composición curable por adición de la reivindicación 4, en la que el éter perfluorado prolongado terminado en hidrosilano tiene una funcionalidad hidrosilano media de 3 a 6.

40

8. La composición curable por adición de la reivindicación 4, que comprende un éter perfluorado terminado en hidrosilano sin prolongar.

45 9. La composición curable por adición de la reivindicación 6, en la que el éter perfluorado prolongado terminado en hidrosilano comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden:

- (a) un éter perfluorado terminado en alqueno; y
- (b) un siloxano terminado en hidrosilano.

10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 4, formulada como sellador.
  11. Una abertura sellada con la composición de la reivindicación 10.
- 5 12. Un método de sellado de una abertura que comprende:
- (a) aplicar la composición de la reivindicación 10 a una o más superficies que definen una abertura;
  - (b) ensamblar las superficies que definen la abertura; y
  - (c) curar la composición para sellar la abertura.