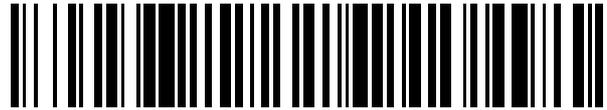


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 293**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2016 PCT/US2016/020602**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16144677**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2016 E 16713171 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3265517**

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

30 Prioridad:

06.03.2015 US 201514640044

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

14.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 731 293 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de imprimación de silano parcialmente reaccionadas

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere a composiciones de imprimación de silano parcialmente reaccionadas, al uso de composiciones de imprimación de silano parcialmente reaccionadas como recubrimientos que promueven la adhesión, y a métodos para usar composiciones de imprimación de silano parcialmente reaccionadas y recubrimientos.

Antecedentes

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

La adhesión de composiciones de sellante aeroespacial se puede mejorar añadiendo promotores de la adhesión a la composición como componentes reactivos o no reactivos o pretratando una superficie con una composición que contiene promotores de la adhesión. Aunque estos enfoques pueden mejorar la adhesión seca de un sellante a ciertas superficies, los métodos generalmente no son aplicables para su uso con todas las superficies y, a menudo, no logran proporcionar la adhesión deseada después de la inmersión con disolventes, particularmente la inmersión en combustible de aviación.

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

Sumario

Las composiciones que contienen silanos parcialmente reaccionados se pueden usar como recubrimientos de imprimación para mejorar la adhesión a la superficie de los sellantes aeroespaciales.

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

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

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

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

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

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de alcoxi silanos sin reaccionar y alcoxi silanos parcialmente reaccionados proporcionados por la presente divulgación.

La FIG. 2 muestra un modelo de unión para una composición de alcoxilano parcialmente reaccionado que incluye los alcoxilanos amino funcionales y los alcoxilanos organofuncionales.

5 La FIG. 3 muestra un modelo de unión para una composición de alcoxilano parcialmente reaccionado que incluye los alcoxilanos amino funcionales, los diamina alcoxilanos y los alcoxilanos organofuncionales.

10 La FIG. 4A y la FIG. 4B muestran la resistencia al desprendimiento y el porcentaje de cohesión de los sellantes curados aplicados a diversas superficies de sustrato que tienen una composición de imprimación de silano parcialmente reaccionada proporcionada por la presente divulgación.

15 La FIG. 5A y la FIG. 5B muestran la resistencia al desprendimiento y el porcentaje de cohesión de los sellantes curados aplicados a diversas superficies de sustrato que tienen una composición de imprimación de silano parcialmente reaccionada proporcionada por la presente divulgación después de la exposición a 50/50 JRF Tipo 1/NaCl al 3 % durante siete (7) días a 140 °F (60 °C).

20 La FIG. 6 muestra la resistencia al desprendimiento y el porcentaje de cohesión de los sellantes curados aplicados a diversas superficies de sustrato que tienen una composición de imprimación de silano parcialmente reaccionada proporcionada por la presente divulgación después de la exposición a JRF Tipo 1 durante siete (7) días a 140 °F (60 °C).

25 La FIG. 7 muestra la resistencia al desprendimiento y el porcentaje de cohesión de los sellantes curados aplicados a varias superficies de sustrato que tienen una composición de imprimación de silano parcialmente reaccionada proporcionada por la presente divulgación después de la exposición a NaCl al 3 % durante siete (7) días a 140 °F (60 °C).

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

30 Descripción detallada

Para los fines de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación pueden asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto cuando se especifique expresamente lo contrario. Además, aparte de en cualquier ejemplo operativo, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan, por ejemplo, las cantidades de ingredientes utilizados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones debe entenderse que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se obtengan por la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias.

45 A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la variación típica encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

50 Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en este documento pretende incluir todos los sub-intervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" está destinado a incluir todos los sub-intervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo de 1 y el valor de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

55 Un guion ("-") que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de enlace para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, -CONH₂ está unido a través del átomo de carbono.

"Alcanodiilo" se refiere a un grupo de hidrocarburos acíclicos, saturados, ramificados o de cadena lineal, que tienen, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C₁₋₁₈), de 1 a 14 átomos de carbono (C₁₋₁₄), de 1 a 6 átomos de carbono (C₁₋₆), de 1 a 4 átomos de carbono (C₁₋₄), o de 1 a 3 átomos de carbono (C₁₋₃). Se apreciará que un alcanodiilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. Un alcanodiilo puede ser alcanodiilo C₂₋₁₄, alcanodiilo C₂₋₁₀, alcanodiilo C₂₋₈, alcanodiilo C₂₋₆, alcanodiilo C₂₋₄ o alcanodiilo C₂₋₃. Ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metanodiilo (-CH₂-), etano-1,2-diilo (-CH₂CH₂-), propano-1,3-diilo e iso-propano-1,2-diilo (por ejemplo, -CH₂CH₂CH₂- y -CH(CH₃)CH₂-), butano-1,4-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), pentano-1,5-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), hexano-1,6-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), heptano-1,7-diilo, octano-1,8-diilo, nonano-1,9-diilo, decano-1,10-diilo, dodecano-1,12-diilo, y similares.

"Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en el presente documento. Cada uno de los grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo puede ser C₃₋₆, C₅₋₆, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. Cada uno de los grupos alquilo y/o alcanodiilo puede ser C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃, o metilo, metanodiilo, etilo o etano-1,2-diilo. Un grupo alcanocicloalcano puede ser alcanocicloalcano C₄₋₁₈, alcanocicloalcano C₄₋₁₆, alcanocicloalcano C₄₋₁₂, alcanocicloalcano C₄₋₈, alcanocicloalcano C₆₋₁₂, alcanocicloalcano C₆₋₁₀, o alcanocicloalcano C₆₋₉. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

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

"Alqueniilo" se refiere a un grupo -CH=CH₂. Un compuesto terminado en alqueniilo se refiere a un compuesto que tiene uno o más grupos alqueniilo. Un compuesto terminado en alqueniilo puede comprender un compuesto de la fórmula:



donde:

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

donde:

cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR- en donde

R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

p es un número entero que oscila entre 2 y 6;
q es un número entero que oscila entre 1 y 5; y
r es un número entero que oscila entre 2 y 10.

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

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

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

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

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

Como se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros, que pueden ser curados o no curados. A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número para los materiales poliméricos indicados como "M_n" tal como se determina, por

ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel utilizando un patrón de poliestireno de un modo reconocido en la técnica. A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número para los materiales poliméricos indicados como " M_n " como se puede determinar, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel utilizando un estándar de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

5 Los "prepolímeros" se refieren a polímeros antes del curado. En general, los prepolímeros proporcionados por la presente divulgación son líquidos a temperatura ambiente. "Aductos" se refiere a prepolímeros que están funcionalizados con un grupo terminal reactivo; sin embargo, los prepolímeros también pueden contener grupos funcionales terminales. Así, los términos prepolímero y aducto se usan indistintamente. El término aducto se usa a menudo para referirse a un prepolímero que es un intermedio en una secuencia de reacción utilizada para preparar un prepolímero.

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

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

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

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

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

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

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

55 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados.

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

60 Aunque no se conoce la estructura química exacta de una composición de silano parcialmente reaccionada, al menos en parte en función de los atributos de rendimiento, se cree que los silanos parcialmente reaccionados comprenden una mezcla de monómeros de alcoxisilano, monómeros de alcoxisilano parcial o totalmente hidrolizados, y productos de condensación de menor peso molecular de los anteriores. Los productos de condensación tienen un peso molecular suficientemente bajo como para que las especies permanezcan suspendidas en un alcohol disolvente por tiempo indefinido y cuando se aplican a una superficie forman una película delgada y homogénea de menos de 250 nm de espesor. Cuando se aplica a una superficie, la composición de los silanos parcialmente reaccionados puede reaccionar más durante el secado y/o después del secado. La reacción

adicional del alcoxisilano parcialmente reaccionado puede formar una red en el plano que mejora la resistencia de adhesión del recubrimiento delgado. Se cree que los grupos hidroxilo sin reaccionar y los grupos siloxano reaccionan con los átomos de oxígeno de la superficie y los metales para proporcionar resistencia adhesiva. Los grupos organofuncionales sin reaccionar permanecen disponibles para la reacción con grupos funcionales reactivos de un recubrimiento o sellante superpuesto.

Los promotores de la adhesión que se añaden a las composiciones de recubrimiento o sellante para mejorar la resistencia de adhesión deben migrar a una superficie y reaccionar con los grupos de superficie. La migración y la reacción de los promotores de la adhesión se acumulan con el tiempo y, por lo tanto, requieren tiempos de curado más prolongados. En contraste, los recubrimientos de imprimación proporcionados por la presente divulgación pueden reaccionar directamente con una superficie después de la aplicación para proporcionar una buena resistencia de adhesión. Cuando se utilizan disolventes alcohólicos, el secado y el establecimiento de la fuerza adhesiva pueden producirse en menos de una hora, momento en el cual se puede aplicar un recubrimiento o sellante superpuesto.

La estructura química de los silanos parcialmente reaccionados en solución puede ser difícil de determinar mediante el uso de técnicas analíticas, al menos en parte porque el contenido de sólidos es bajo, pero también porque la concentración o el cambio en el medio ambiente pueden alterar el equilibrio entre los alcoxilanos no hidrolizados y/o no condensados, los alcoxisilanos hidrolizados y/o condensados, los alcoxisilanos parcialmente hidrolizados y/o parcialmente condensados y el agua en la solución alcohólica. Aunque una película delgada y seca preparada a partir de la composición de alcoxisilano parcialmente reaccionada se puede caracterizar espectroscópicamente, al menos porque puede producirse una hidrólisis y/o condensación adicionales después de la aplicación, las características de una película seca pueden no ser representativas de los alcoxisilanos parcialmente reaccionados en solución.

La FIG. 1 muestra el espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de una película delgada seca formada a partir de una solución de los componentes sin reaccionar (línea continua) y para una película delgada seca formada a partir de una composición de alcoxisilano parcialmente reaccionada (líneas discontinuas). Las bandas infrarrojas en el intervalo de 1120 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces -Si-O-Si, que muestran un aumento de la resistencia en el alcoxisilano parcialmente reaccionado, lo que indica que los alcoxisilanos están al menos parcialmente condensados.

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

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

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

Las composiciones pueden ser visualmente claras y no son turbias.

Las composiciones pueden ser estables a temperatura ambiente durante al menos 2 meses, al menos 3 meses, al menos 4 meses o al menos 6 meses. La estabilidad de almacenamiento significa que la composición permanece transparente, exhibe una viscosidad inferior a 100 centipoises y se puede utilizar para el propósito previsto.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir un alcoxisilano amino funcional parcialmente reaccionado y un alcoxisilano organofuncional que tiene un grupo orgánico reactivo. El grupo organofuncional se puede seleccionar de, por ejemplo, un grupo epoxi, un grupo alqueno, un grupo metacrilato y un grupo acrilato. El grupo organofuncional se puede seleccionar para reaccionar con un grupo funcional reactivo de un recubrimiento o sellante superpuesto. Por ejemplo, cuando un recubrimiento superpuesto se basa en la química del tiol-eno, el grupo organofuncional se puede seleccionar para reaccionar con el grupo tiol o con el grupo alqueno. Se puede seleccionar un grupo organofuncional para reaccionar con un grupo funcional del recubrimiento superpuesto que participa en la reacción de curado. Los precursores o prepolímeros del recubrimiento superpuesto pueden contener grupos funcionales reactivos que no participan en la reacción de curado. Estos grupos pueden ser grupos terminales o grupos pendientes. En dichas realizaciones, se puede seleccionar un grupo organofuncional para reaccionar con los grupos funcionales que no participan en la reacción de curado del recubrimiento. Los alcoxisilanos parcialmente reaccionados pueden incluir una combinación de alcoxisilanos monoméricos parcialmente

hidrolizados, alcoxisilanos parcialmente condensados, alcoxisilanos completamente hidrolizados y/o alcoxisilanos completamente condensados. Un alcoxisilano parcialmente hidrolizado se refiere a un alcoxisilano en donde al menos uno de los grupos alcoxi se ha hidrolizado para proporcionar un grupo hidroxilo. Un alcoxisilano parcialmente condensado se refiere a un alcoxisilano que ha sido hidrolizado y posteriormente ha reaccionado con un grupo hidroxilo de otro alcoxisilano parcial o completamente hidrolizado para formar un enlace -Si-O-Si. Un alcoxisilano parcialmente condensado contendrá al menos algún grupo alcoxi y/o hidroxilo sin reaccionar.

Además, también es posible que se produzca una reacción de transesterificación en cierta medida entre el disolvente alcohólico y los alcoxisilanos. Por ejemplo, los grupos etilo de un trietoxisilano se pueden reemplazar con grupos propilo para formar (dietoxi)propoxisilanos, (etoxi)dipropoxisilanos y/o tripropoxisilanos.

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

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen un alcoxisilano amino funcional y un alcoxisilano organofuncional, en donde el grupo organofuncional es reactivo con los grupos tiol. Los ejemplos de grupos reactivos con grupos tiol incluyen grupos epoxi, grupos alqueno, grupos metacrilato y grupos acrilato. Por lo tanto, un alcoxisilano organofuncional se puede seleccionar entre un alcoxisilano epoxifuncional, un alcoxisilano alquenoilfuncional, un alcoxisilano metacrilatofuncional, un alcoxisilano acrilatofuncional y una combinación de cualquiera de los anteriores.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen grupos reactivos con grupos tiol. Los grupos reactivos con grupos tiol pueden reaccionar, por ejemplo, con grupos tiol reactivos de un prepolímero u otro componente de un sellante superpuesto o composiciones de recubrimiento.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden consistir esencialmente en un alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado, alcohol y agua.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar como recubrimientos de imprimación para mejorar la adhesión de una superficie subyacente a un recubrimiento superpuesto. Los recubrimientos de imprimación proporcionados por la presente divulgación son particularmente útiles para mejorar la adhesión de un recubrimiento a base de tiol-eno a una superficie subyacente. Un recubrimiento a base de tiol-eno se refiere a un recubrimiento formado por la reacción de compuestos con función tiol y compuestos alquenoil funcional. Por ejemplo, el recubrimiento puede formarse a partir de la reacción de un prepolímero que contiene azufre con función tiol y un agente de curado alquenoil funcional, o de la reacción de un prepolímero alquenoil funcional y un agente de curado con función tiol. Un recubrimiento a base de tiol-eno se puede curar al exponerlo a radiación actínica como, por ejemplo, radiación ultravioleta (UV).

Ejemplos de recubrimientos curables por UV basados en la química del tiol-eno se proporcionan en la Patente de Estados Unidos n.º 7,438,974, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2014/0186543, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0345372, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0284359, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0344287, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2012/0040104, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2014/0040103 y la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2015/0086726.

Tal como se usa en el presente documento, el término recubrimiento se puede usar ampliamente para incluir, por ejemplo, películas, recubrimientos y sellantes.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación contienen alcoxisilanos parcialmente reaccionados en alcohol y agua. Una composición puede contener del 5 % en peso al 25 % en peso de alcoxisilanos, del 10 % en peso al 20 % en peso, del 12,5 % en peso al 17,5 % en peso, o el 15 % en peso de alcoxisilanos, donde el porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición. Las composiciones se caracterizan por una viscosidad inferior a 100 cps.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden contener del 70 % en peso al 90 % en peso de alcohol, del 72 % en peso al 88 % en peso, o del 75 % en peso al 85 % en peso de alcohol.

Además de un alcohol tal como propanol, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen agua. Se añade agua a una composición antes de la reacción. En general, después de la reacción para formar los alcoxisilanos parcialmente reaccionados, la cantidad de agua en la composición es del 5 % al 20 %, tal como del 10 % al 15 %, inferior a la cantidad inicial de agua en la composición sin reaccionar. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden contener alcoxisilanos parcialmente reaccionados que incluyen del 0,5 % en peso al 10 % en peso de agua, del 1 % en peso al 7 % en peso, del 1,5 % en peso al 5 % en peso, o

del 2 % en peso al 3 % en peso de agua.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir agua. Una composición puede comprender de 0,9 a 1,1 equivalentes de agua a grupos alcoxi, de 0,95 a 1,05 equivalentes, o 1 equivalente, donde el número de grupos alcoxi es el número de grupos alcoxi antes de la condensación.

El uso de alcohol como disolvente portador y el bajo contenido de sólidos de la composición puede ser importante para mantener el equilibrio del alcoxisilano parcialmente reaccionado y, por lo tanto, aumentar la vida útil. El disolvente alcohólico, después de la aplicación a una superficie, también puede secarse rápidamente a temperatura y humedad ambiente, como a temperatura ambiente. Para una aplicación práctica, también es importante que la película se aplique con un espesor homogéneo de modo que las propiedades adhesivas sean consistentes en toda la superficie de una pieza. Tanto las regiones gruesas como las delgadas podrían llevar a una fuerza adhesiva variable en toda la superficie. Se cree que el equilibrio del contenido de sólidos de la composición y la naturaleza química de la composición de alcoxisilano parcialmente reaccionada contribuyen a la homogeneidad de la película de superficie seca. Además, también se cree que el tiempo de secado de la película delgada aplicada puede afectar la fuerza adhesiva del recubrimiento de imprimación. Por ejemplo, se cree que cierta migración del alcoxisilano parcialmente reaccionado sobre una superficie facilita la reacción de los alcoxisilanos parcialmente reaccionados con grupos funcionales de superficie y, por lo tanto, mejora la resistencia del adhesivo. Se cree que el secado rápido puede inhibir el desarrollo de la fuerza adhesiva total y que los tiempos de secado prolongados pueden no tener ningún efecto o pueden facilitar la formación de geles de alcoxisilano condensados en el plano y películas no homogéneas, en contraste con facilitar la reacción con grupos reactivos de superficie.

En general, la resistencia adhesiva del recubrimiento de imprimación se mejora con el uso de alcoxisilanos terminados en amina. Se cree que los grupos amina, en proximidad con los grupos organofuncionales reactivos, catalizan parcialmente la reacción de los grupos organofuncionales con grupos funcionales de un recubrimiento superpuesto. Además, en general, la resistencia adhesiva del recubrimiento de imprimación se mejora con la adición de alcoxisilanos dipodales. Se cree que los alcoxisilanos dipodales crean redes entrecruzadas de alcoxisilanos condensados.

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

A este respecto, también debería apreciarse que las composiciones parcialmente reaccionadas proporcionadas por la presente divulgación se han desarrollado para ser aplicadas limpiando con un aplicador saturado con la composición.

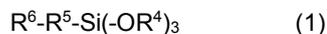
La composición de imprimación aplicada puede no curarse por sí misma durante el curado del recubrimiento o sellante superpuesto. Las reacciones entre los grupos organofuncionales en la superficie del recubrimiento de imprimación reaccionan con los grupos funcionales del recubrimiento mientras el recubrimiento se está curando, pero no se cree que se produzcan más hidrólisis y/o condensación de la película delgada de alcoxisilano parcialmente reaccionada mientras se cura el recubrimiento.

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

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

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

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



donde

cada R⁴ se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₃;
cada R⁵ se selecciona independientemente entre alcanodilo C₁₋₆ y un enlace; y

cada R⁶ comprende un grupo funcional reactivo terminal.

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

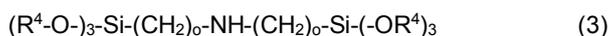
En alcoxisilanos de la Fórmula (1), cada R⁴ se puede seleccionar independientemente entre metilo, etilo y propilo.

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

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir alcoxisilanos organofuncionales que tienen grupos organofuncionales reactivos con grupos reactivos de un compuesto contenido en un sellante superpuesto o una composición de recubrimiento, alcoxisilanos organofuncionales que tienen grupos organofuncionales que no son reactivos con grupos reactivos de un sellante superpuesto o composición de recubrimiento, o una combinación de los mismos.

Una composición de imprimación puede incluir un alcoxisilano amino funcional.

Un alcoxisilano aminofuncional se puede seleccionar entre un mono (alcoxisilano) aminofuncional que tiene la estructura de Fórmula (2), un di(alcoxisilano) aminofuncional que tiene la estructura de Fórmula (3), o una combinación de los mismos:

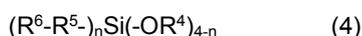


donde

n se selecciona entre 1, 2 y 3;
 cada o se selecciona independientemente entre un número entero de 1 a 4;
 cada R⁴ se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₃; y
 cada R⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₆ y un enlace.

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

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



donde

n se selecciona entre 1, 2 y 3;
 cada R⁴ se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₃;
 cada R⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₆ y un enlace; y
 cada R⁶ comprende un grupo reactivo terminal.

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

En alcoxisilanos de Fórmula (4), cada uno de R⁴ se puede seleccionar independientemente entre metilo, etilo o propilo.

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

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

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

5 Un alcoxisilano organofuncional se puede seleccionar entre un alcoxisilano aminofuncional, un alcoxisilano vinil-funcional y un alcoxisilano acrilato-funcional, un alcoxisilano metacrilato-funcional, y una combinación de cualquiera de los anteriores. Una composición puede comprender un alcoxisilano amino funcional u otro alcoxisilano organofuncional.

10 Los ejemplos de alcoxisilanos aminofuncionales adecuados incluyen el γ -aminopropiltriatoxisilano, el γ -aminopropiltrimetoxisilano y el 3-aminopropilmetildietoxisilano.

15 Otros ejemplos de alcoxisilanos amino funcionales adecuados incluyen 3-aminopropiltriatoxisilano, bis(3-triatoxisilil) propil] amina, 3-aminopropiltrimetoxisilano, bis(3-trietoxisilil) propilamina, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltriatoxisilano, dietiltri-aminopropilmetildimetoxisilano, piperazinilpropilmetildimetoxisilano, (*N*-fenilamino) metiltrimetoxisilano, (*N*-fenilamino) metiltriatoxisilano, 3-(*N*-fenilamino) propiltrimetoxisilano, dietilaminometiltriatoxisilano, dietilaminometilmetildietoxisilano, dietilaminopropiltrimetoxisilano, y *N*-(*N*-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano.

20 Entre los ejemplos de alcoxisilanos alquenoil funcional adecuados se incluyen el viniltriatoxi silano, el viniltrimetoxisilano, el vinil-tris-(2-metoxietoxi)silano, 10-undecenilsilano, bis-(γ -trietoxisililpropil) amina, viniltrimetoxisilano, viniltriatoxisilano, vinil (tris (2-metoxietoxi) silano, viniltrisopropoxisilano, viniltris (terc-butilperoxisilano), vinildimetiletoxisilano, vinilmetildimetoxisilano y vinilmetildietoxisilano.

25 Ejemplos de alcoxisilanos acrilato funcional adecuados incluyen 3-acriloxipropiltrimetoxisilano.

Ejemplos de alcoxisilanos de metacrilato-funcional adecuados incluyen γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano, 3-metacriloloxipropiltris-(2-propoxisilano), 3-metacriloxipropiltriatoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, y acriloxipropiltrimetoxisilano.

30 Ejemplos de bis(alcoxisilanos) adecuados incluyen bis-(γ -trietoxisililpropil) amina, bis [(3-trietoxisilil) propil] amina, bis [(3-trietoxisilil) propil] amina, bis (trietoxisililpropil) disulfuro, bis(trietoxisililpropil) tetrasulfuro, 1,2-bis(trietoxisilil) etano y 1,2-bis(trietoxisilil) etano.

35 Un alcoxisilano organofuncional puede tener grupos funcionales reactivos que son reactivos con grupos reactivos de un agente de curado o reticulante utilizado para formar el recubrimiento o sellante superpuesto.

40 Los ejemplos de silanos dipodales adecuados incluyen Gelest SIB 1817.0, 8-bis(trietoxisilil) octano (Gelest SIB 1824.0), Gelest SIB 1831.0 y 1,2-bis(trimetoxisilil) decano (Gelest SIB 1829.0), Gelest SIB 1833.0, SIB 1834.0, Gelest SIB 1142.0, Gelest SIB 1824.82 y Gelest SIB 1824.5.

45 Los ejemplos de vinil silanos adecuados incluyen metiltris(3-metoxi propilenglicoxi)silano, viniltris(3-metoxipropilenglicoxi)silano, y feniltris(3-metoxipropilén glicoxisilano), Silquest[®] G-170 silano, y Gelest SIU9048.0 (10-undecenilsilano).

50 Los ejemplos de silanos epoxi funcionales adecuados incluyen 2-(3,4-epoxiciclohexil) etiltriatoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxi silano, 5,6-epoxihexiltriatoxisilano, (3-glicidoxipropil) triatoxi silano, (3-glicidoxipropileno) trimetoxisilano, (3-glicidoxipropil) metildietoxisilano, (3-glicidoxipropil) metildimetoxisilano y (3-glicidoxipropil) dimetiletoxisilano.

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

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

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

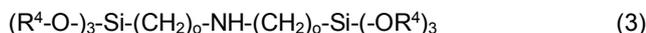
Los reactivos pueden reaccionar a temperatura elevada durante un período de 30 minutos a 5 horas, de 45 minutos a 3 horas, de 1 hora a 3 horas o durante 1 hora.

65 Para preparar las composiciones proporcionadas por la presente divulgación, se puede hacer reaccionar una cantidad estequiométrica de agua con alcoxisilanos organofuncionales, donde una cantidad estequiométrica se refiere a los equivalentes de agua a grupos alcoxi. Por ejemplo, cuando se usan tri-alcoxisilanos organofuncionales,

habrá una relación molar de agua a trialcóxidos organofuncionales de tres (3). La relación molar de agua a grupos alcoxi puede ser de 2 a 4, de 2,5 a 3,5, o de 2,8 a 3,2.

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

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



10 en donde,

o se selecciona entre 1, 2 y 3; y
cada R^4 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-3} .

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

Un alcóxido amino funcional puede comprender un mono(alcóxido) amino funcional, un di(alcóxido) amino funcional, o una combinación de los mismos.

20 Un alcóxido amino funcional puede comprender del 50 % en peso al 100 % en peso de un mono(alcóxido) amino funcional, del 60 % en peso al 90 % en peso, del 60 % en peso al 80 % en peso, o del 70 % en peso al 80 % en peso de un mono(alcóxido) amino funcional, en donde el porcentaje en peso representa el peso total de los alcóxidos en la composición.

25 Un alcóxido amino funcional puede comprender del 10 % en peso al 50 % en peso de un bis(alcóxido) amino funcional, del 15 % en peso al 40 % en peso, del 20 % en peso al 35 % en peso o del 20 % en peso al 30 % en peso de un bis(alcóxido) amino funcional, en donde el porcentaje en peso representa el peso total de los alcóxidos en la composición.

30 Además de un mono(alcóxido) amino funcional y/o un bis(alcóxido) amino funcional, una composición proporcionada por la presente divulgación puede contener un alcóxido organofuncional. Por ejemplo, una composición puede comprender del 10 % en peso al 70 % en peso de un alcóxido organofuncional, del 15 % en peso al 60 % en peso, del 20 % en peso al 60 % en peso, del 40 % en peso al 60 % en peso, o del 45 % en peso al 55 % en peso de un alcóxido organofuncional, en donde el porcentaje en peso representa el peso total de los alcóxidos en la composición.

Una composición de imprimación promotora de la adhesión puede comprender un alcóxido epoxi funcional parcialmente reaccionado.

40 Entre los ejemplos de los productos que se pueden obtener, se incluyen los grupos β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltriethoxisilano, y una combinación de cualquiera de los anteriores. Un alcóxido epoxi funcional puede comprender un alcóxido cicloepoxi funcional tal como, por ejemplo, β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano.

Además de un alcóxido epoxi funcional, la composición puede contener uno o más alcóxidos organofuncionales adicionales tales como, por ejemplo, un alcóxido amino funcional.

50 Las composiciones que contienen alcóxidos epoxi funcionales parcialmente reaccionados pueden prepararse combinando un alcóxido epoxi funcional, agua y alcohol, y un alcóxido organofuncional opcional, y permitiendo que la mezcla reaccione. Cuando el alcóxido epoxi funcional es β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, la reacción del agua y el alcóxido epoxi funcional puede ser ligeramente exotérmica. En estos casos, no es necesario calentar la mezcla. En dichos casos, el agua y el alcóxido epoxi funcional pueden combinarse, puede producirse la reacción de condensación durante un período de tiempo adecuado, como por ejemplo, 30 minutos, y la reacción de condensación se puede detener con la adición de alcohol.

60 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden prepararse a partir de una mezcla que tiene una combinación de alcóxidos aminofuncionales parcialmente reaccionados y alcóxidos organofuncionales. Se puede formar una composición a partir de una mezcla que tenga del 30 % en moles al 90 % en moles de alcóxidos amino funcionales, del 30 % en moles al 80 % en moles, del 40 % en moles al 70 % en moles, del 40 % al 60 % en moles o del 45 % en moles al 55 % en moles de alcóxidos amino funcionales, donde el porcentaje en moles se refiere a los moles totales de alcóxidos amino funcionales y alcóxidos organofuncionales en la composición. Una composición puede incluir del 40 % en moles al 50 % en moles de alcóxidos amino funcionales y del 40 % en moles al 50 % en moles de alcóxidos organofuncionales. Una composición puede incluir del 45 %

en moles al 55 % en moles de alcoxisilanos amino funcionales y del 45 % en moles al 55 % en moles de alcoxisilanos organofuncionales.

5 Las composiciones formadas usando alcoxisilanos epoxi funcionales son particularmente útiles para mejorar la adhesión de composiciones de recubrimiento y sellante que contienen prepolímeros terminados en tiol en los que se cree que el grupo epoxi reacciona con el grupo tiol del prepolímero durante el curado del recubrimiento o sellante.

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

20 Se sabe que los polímeros que contienen azufre son útiles en aplicaciones de sellantes aeroespaciales. Por tanto, sellantes aeroespaciales que comprenden prepolímeros que contienen azufre, tales como, por ejemplo, prepolímeros de politioéter, prepolímeros poliformales que contienen azufre, prepolímeros de polisulfuro y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los polímeros que contienen azufre contienen grupos terminales reactivos seleccionados dependiendo de una química de curado particular. Las composiciones de imprimación que promueven la adhesión proporcionadas por la presente divulgación son útiles para mejorar la adhesión a la superficie de cualquier recubrimiento o sellante que se encuentre sobre la superficie, independientemente de la química de curado. Sin embargo, puede ser deseable que la composición de imprimación promotora de la adhesión contenga grupos reactivos que puedan reaccionar con los grupos reactivos del recubrimiento o sellante superpuesto y, por lo tanto, se reticulen con la red del polímero. Los grupos reactivos de una composición de imprimación promotora de la adhesión pueden reaccionar con el prepolímero o con el agente de curado.

30 Un recubrimiento superpuesto o sellante puede basarse en una química de curado de tiol-eno. Dichos sellantes pueden incluir un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol y un agente de curado de polieno. Ejemplos de sellantes aeroespaciales basados en la química del tiol-eno se proporcionan en la Patente de Estados Unidos n.º 7.438.974, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2014/0186543, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0345372, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0284359, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0344287, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2012/0040104 y la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2014/0040103. Los sellantes y recubrimientos aeroespaciales basados en la química de curado con tiol-eno son curables mediante radiación actínica, como la exposición a radiación UV. Dichos sellantes y recubrimientos se denominan sellantes curables por UV. Usando fuentes de luz UV en una dosis, por ejemplo, de 500 mJ a 1500 mJ, dichas composiciones que tienen un espesor de hasta varias pulgadas se pueden curar en menos de 2 minutos. Un sellante puede incluir cargas y/o pigmentos que mantengan una apariencia transparente o translúcida.

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

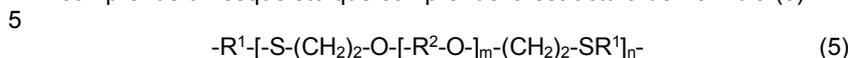
55 Además de uno o más prepolímeros que contienen azufre terminados en tiol, un recubrimiento o composición sellante útil con un recubrimiento de imprimación de alcoxisilano parcialmente reaccionado provisto por la presente divulgación incluye un agente de curado de polialqueno, y opcionalmente un vinil éter con función hidroxilo, un promotor de la adhesión, un fotoiniciador, carga y una combinación de cualquiera de los anteriores.

60 Los recubrimientos y formulaciones sellantes útiles con las imprimaciones de alcoxisilano organofuncionales incluyen un prepolímero de politioéter terminado en tiol.

65 Ejemplos de prepolímeros de politioéter terminados en tiol adecuados se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179. Las composiciones sellantes de politioéter curables por radiación actínica como la radiación UV se describen en la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2012/0040104 y la Publicación de

la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0284359.

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



donde

- 10 cada R¹ se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo C₂₋₁₀, un grupo alcanodiilo C₃₋₆ ramificado, un grupo cicloalcanodiilo C₆₋₈, un grupo alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, un grupo heterocíclico, un grupo -
 15 [(-CHR³-)_p-X-]_q-(CHR³)_r, en donde cada R³ se selecciona entre hidrógeno y metilo; cada R² se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo C₂₋₁₀, un grupo alcanodiilo C₃₋₆ ramificado, un grupo cicloalcanodiilo C₆₋₈, un grupo alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄, un grupo heterocíclico, un grupo -
 20 [(-CH₂-)_p-X-]_q-(CH₂)_r; cada X se selecciona independientemente entre O, S y -NR-, en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo; m oscila entre 0 y 50; n es un número entero que oscila entre 1 y 60; p es un número entero que oscila entre 2 y 6; q es un número entero que oscila entre 1 y 5; y r es un número entero que oscila entre 2 y 10.

25 En prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (5), R¹ puede ser -[(CHR³)_p-X-]_q-(CHR³)_r en donde cada X se puede seleccionar independientemente entre -O- y -S-. En prepolímeros de Fórmula (5) en donde R¹ es -[(CHR³)_p-X-]_q-(CHR³)_r, cada X puede ser -O- o cada X es -S-.

30 En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (5), R¹ puede ser -[(CH₂)_p-X-]_q-(CH₂)_r en donde cada X se puede seleccionar independientemente entre -O- y -S-. En prepolímeros de Fórmula (5) en donde R¹ es -[(CH₂)_p-X-]_q-(CH₂)_r, cada X puede ser -O- o cada X es -S-.

35 En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (5), R¹ puede ser -[(CH₂)_p-X-]_q-(CH₂)_r, donde p puede ser 2, X puede ser O, q puede ser 2, r puede ser 2, R² puede ser etanodiilo, m puede ser 2 y n puede ser 9.

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

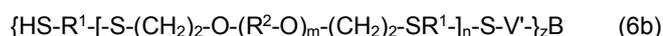
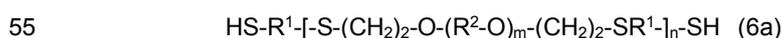
45 En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (5), cada m puede ser independientemente un número entero de 1 a 3. Cada m puede ser el mismo y puede ser 1, 2 o 3.

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

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

60 Ejemplos de prepolímeros de politioéter terminados en tiol adecuados se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179. Un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede comprender Permapol® P3.1E, disponible en PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

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



donde

- 60 cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcianoilo C₆₋₁₄, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y -[(CHR³-)_p-X-]_q-(CHR³)_r, en donde,
 65 p es un número entero que oscila entre 2 y 6;
 q es un número entero que oscila entre 1 y 5;
 r es un número entero que oscila entre 2 y 10;

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

R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

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

m es un número entero que oscila entre 0 y 50;

n es un número entero que oscila entre 1 y 60;

B representa un núcleo de un agente polifuncionalizante z-valente B (-V)_{z en} donde

10

z es un número entero que oscila entre 3 y 6; y

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

y

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

En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (6a) y en la Fórmula (6b), R¹ puede ser $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r$, donde p puede ser 2, X puede ser -O-, q puede ser 2, r puede ser 2, R² puede ser etanodiilo, m puede ser 2 y n puede ser 9.

20

En los prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (6a) y Fórmula (6b), R¹ se puede seleccionar entre alcanodiilo C₂₋₆ y $-(\text{CHR}^3)_p\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$.

25

En prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (6a) y Fórmula (6b), R¹ puede ser $-(\text{CHR}^3)_p\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$, o X puede ser -O- X puede ser -S-.

En prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (6a) y Fórmula (6b), donde R¹ es $-(\text{CHR}^3)_p\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$, p puede ser 2, r puede ser 2, q puede ser 1, y X puede ser -S-; o p puede ser 2, q puede ser 2, r puede ser 2, y X puede ser -O-; o p puede ser 2, r puede ser 2, q puede ser 1, y X puede ser -O-.

30

En prepolímeros de politioéter terminados en tiol de Fórmula (6a) y Fórmula (6b), donde R¹ es $-(\text{CHR}^3)_p\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$, cada R³ puede ser hidrógeno, o al menos un R³ es metilo.

35

En prepolímeros de politioéter terminados en tiol de la Fórmula (6a) y la Fórmula (6b), cada R¹ puede ser el mismo, o al menos un R¹ es diferente.

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

40

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

45

Un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede prepararse haciendo reaccionar un politiol y un dieno tal como un divinil éter, y las cantidades respectivas de los reactivos usados para preparar los politioéteres se seleccionan para producir grupos tiol terminales. Así, en algunos casos, (n o >n, como n + 1) moles de un politiol, como un ditiol o una mezcla de al menos dos ditiolos diferentes y 0,05 moles a 1 moles, como 0,1 moles a 0,8 moles, de un agente polifuncionalizante terminado en tiol se puede hacer reaccionar con (n) moles de un dieno, como un divinil éter, o una mezcla de al menos dos dienios diferentes, como un divinil éter. Un agente de polifuncionalización terminado en tiol puede estar presente en la mezcla de reacción en una cantidad suficiente para proporcionar un politioéter terminado en tiol que tiene una función promedio de 2,05 a 3, tal como de 2,1 a 2,8.

55

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

60

65

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

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

(a) un ditiol de Fórmula (7):



donde,

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

15 cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;

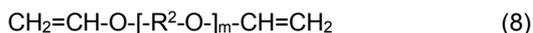
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, -NH-, y -NR- en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

p es un número entero que oscila entre 2 y 6;

q es un número entero que oscila entre 1 y 5; y

20 r es un número entero que oscila entre 2 y 10; y

(b) un divinil éter de Fórmula (4):



donde

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

m es un número entero que oscila entre 0 y 50; y

n es un número entero que oscila entre 1 y 60.

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

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



donde,

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

50 cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;

cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR- en donde

R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

p es un número entero que oscila entre 2 y 6;

q es un número entero que oscila entre 1 y 5; y

r es un número entero que oscila entre 2 y 10.

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

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

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

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

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

En un ditiol de Fórmula (7) donde R^1 puede ser $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r$, cada R^3 es hidrógeno, o al menos un R^3 puede ser metilo.

5 En un ditiol de Fórmula (7), cada R^1 puede derivarse de dimercaptodioxaoctano (DMDO) o cada uno de R^1 puede derivarse de dimercaptodietilsulfuro (DMDS).

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

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

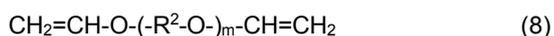
En un ditiol de Fórmula (7), cada p se puede seleccionar independientemente entre 2, 3, 4, 5 y 6. Cada p puede ser igual y puede ser 2, 3, 4, 5 o 6.

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

Un ditiol puede tener uno o más grupos pendientes seleccionados de un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior y un grupo hidroxilo. Los grupos pendientes de alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, alquilo C_{1-3} , alquilo lineal C_{1-6} , alquilo ramificado C_{3-6} , ciclopentilo y ciclohexilo.

25 Otros ejemplos de ditiolos adecuados incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (en la Fórmula (7), R^1 es $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q\text{-(CH}_2)_r$, donde p es 2, r es 2, q es 1, y X es -S-); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la Fórmula (7), R^1 es $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q\text{-(CH}_2)_r$, donde p es 2, q es 2, r es 2, y X es -O-); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la Fórmula (7), R^1 es $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q\text{-(CH}_2)_r$, en donde p es 2, r es 2, q es 1, y X es -O-). También es posible usar ditiolos que incluyan ambos heteroátomos en la estructura de carbono y grupos alquilo pendientes, como los grupos metilo. Dichos compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS sustituido con metilo, tal como $\text{HS-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$, $\text{HS-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$ y DMDS sustituido con dimetilo, tales como $\text{HS-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-S-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-SH}$ y $\text{HS-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-SH}$.

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



40 donde m es un número entero de 0 a 50; R^2 en la Fórmula (8) se selecciona entre un grupo n -alcanodiilo C_{2-6} , un grupo alcanodiilo C_{3-6} ramificado, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , y $[-(\text{CH}_2)_p\text{-O-}]_q\text{-(CH}_2)_r$, donde sp es un número entero que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que oscila entre 1 y 5, y r es un número entero que oscila entre 2 y 10. En un divinil éter de Fórmula (8), R^2 puede ser un grupo n -alcanodiilo C_{2-6} , un grupo alcanodiilo C_{3-6} ramificado, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , o $[-(\text{CH}_2)_p\text{-O-}]_q\text{-(CH}_2)_r$.

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

55 Ejemplos de vinil éteres adecuados incluyen, divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R^2 en la Fórmula (8) es etanodiilo y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R^2 en la Fórmula (8) es butanodiilo y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R^2 en la Fórmula (8) es hexanodiilo y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R^2 en la Fórmula (8) es etanodiilo y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R^2 en la Fórmula (8) es etanodiilo y m es 3), tetraetilen glicol divinil éter (R^2 en la Fórmula (8) es etanodiilo y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter; monómeros de trivinil éter, tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como pentaeritritol tetraivinil éter; y combinaciones de dos o más de dichos monómeros de polivinil éter. Un polivinil éter puede tener uno o más grupos pendientes seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

65 Los divinil éteres en los que R^2 en la Fórmula (8) puede ser alcanodiilo C_{3-6} ramificado se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto polihidroxilado con acetileno. Los ejemplos de divinil éteres de este tipo incluyen compuestos en los que R^2 en la Fórmula (8) es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo tal como $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, para

los que R² en la Fórmula (8) es etanodiilo y m es 3 o un etanodiilo sustituido con alquilo.

Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en los que R² en la Fórmula (8) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, tales como los que tienen un promedio de 3 unidades de monómero.

Se pueden usar dos o más tipos de monómeros de polivinil éter de Fórmula (8). Así, se pueden usar dos ditioles de Fórmula (7) y un monómero de polivinil éter de Fórmula (8), un ditiol de Fórmula (7) y dos monómeros de polivinil éter de Fórmula (8), dos ditioles de Fórmula (7) y dos monómeros de divinil éter de Fórmula (8), y más de dos compuestos de uno o ambos Fórmula (7) y Fórmula (8), para producir varios politioéteres terminados en tiol.

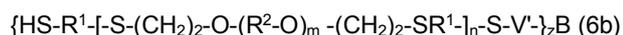
Un monómero de polivinil éter puede comprender del 20 a menos del 50 por ciento en moles de los reactivos utilizados para preparar un politioéter terminado en tiol, o del 30 a menos del 50 por ciento en moles.

Las cantidades relativas de ditioles y divinil éteres pueden seleccionarse para producir politioéteres que tienen grupos tiol terminales. Por lo tanto, un ditiol de Fórmula (7) o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes de Fórmula (7) se puede hacer reaccionar con un divinil éter de Fórmula (8) o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (8) en cantidades relativas tales que la relación molar de grupos tiol a grupos alqueno es superior a 1:1, tal como de 1,1 a 2,0:1,0.

La reacción entre ditioles y divinil éteres y/o politioles y polivinil éteres puede catalizarse mediante un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos azoicos, por ejemplo azobisnitrilos tales como azo (bis) isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como el peróxido de benzoilo y el peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos tales como el peróxido de hidrógeno. El catalizador puede ser un catalizador de radicales libres, un catalizador iónico o radiación ultravioleta. El catalizador puede no comprender compuestos ácidos o básicos, y puede no producir compuestos ácidos o básicos al descomponerse. Los ejemplos de catalizadores de radicales libres incluyen catalizadores de tipo azo, como Vazo[®]-57 (Du Pont), Vazo[®]-64 (Du Pont), Vazo[®]-67 (Du Pont), V-70[®] (Wako Specialty Chemicals) y V-65B[®] (Wako Specialty Chemicals). Ejemplos de otros catalizadores de radicales libres son los peróxidos de alquilo, tales como el peróxido de t-butilo. La reacción también puede efectuarse por irradiación con luz ultravioleta con o sin un resto de fotoiniciación catiónica.

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

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



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

Los agentes de polifuncionalización adecuados para usar en la preparación de dichos polímeros polifuncionales terminados en tiol incluyen agentes trifuncionalizantes, es decir, compuestos en los que z es 3. Los agentes trifuncionalizantes adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanititol, isocianurato que contiene tritioles, y combinaciones de los mismos, como se describe en la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2010/0010133 e isocianuratos como se describe, por ejemplo, en la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2011/0319559. Otros agentes de polifuncionalización útiles incluyen trimetilolpropano trivinil éter y los politioles descritos en la Patente de Estados Unidos n.º 4.366.307, la Patente de Estados Unidos n.º 4.609.762 y la Patente de Estados Unidos n.º 5.225.472. También se pueden usar mezclas de agentes polifuncionales. Como resultado, los politioéteres proporcionados por la presente divulgación pueden tener una amplia gama de funcionalidades promedio. Por ejemplo, los agentes trifuncionalizantes pueden ofrecer funcionalidades promedio de 2,05 a 3,0, como de 2,1 a 2,6. Se pueden conseguir intervalos más amplios de función promedio mediante el uso de agentes de polifuncionalización tetrafuncionales o de función superior. La función también puede estar determinada por factores como la estequiometría, como entenderán los expertos en la materia.

Un polímero que contiene azufre puede estar terminado en tiol. Se describen ejemplos de politioéteres con función tiol, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179. Un politioéter terminado en tiol puede comprender Permapol[®] P3.1E, disponible en PRC-DeSoto International Inc., Sienmar, CA. Un polímero terminado en tiol puede comprender una mezcla de politioéteres terminados en tiol que tienen una función promedio de 2 a 3, o de 2,2 a 2,8. Un politioéter terminado en tiol puede comprender Permapol[®] P3.1E, disponible en PRC-DeSoto International. Además o en lugar de un prepolímero de politioéter terminado en tiol, un recubrimiento o composición sellante puede

incluir uno o más prepolímeros que contienen azufre terminado en tiol adicionales, como un poliformal que contiene azufre terminado en tiol, un polisulfuro terminado en tiol, un derivado modificado del mismo, o una combinación de cualquiera de los anteriores.

- 5 Los recubrimientos o sellantes útiles con los recubrimientos de imprimación proporcionados por la presente divulgación pueden comprender un agente de curado de polialqueno. Un polialqueno se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos reactivos alqueno ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Una resina de polialqueno puede ser difuncional o puede incluir una combinación de polialquenos que tienen diferentes funcionalidades alqueno. Un polialqueno puede incluir una combinación de resinas de polialqueno. Una resina de polialqueno puede ser líquida a temperatura ambiente. Un agente de curado de polialqueno se puede seleccionar entre un compuesto de polialilo, un polivinil éter y una combinación de los mismos. Un compuesto de alilo puede comprender grupos $-\text{CR}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ reactivos en los que cada R puede ser hidrógeno u otro sustituyente, y un éter de vinilo comprender grupos $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ reactivos.
- 10
- 15 Un compuesto polialquénico presente en una composición sellante no curada puede comprender un compuesto de tri-alqueno, que se refiere a compuestos que comprenden tres grupos alqueno terminales y que incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC) y/o isocianurato de trialilo (TAIC).

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

20



donde R^5 en la Fórmula (8) es un grupo n-alcanodiilo C_{2-6} , un grupo alcanodiilo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , o $-\text{[}(-\text{CH}_2)_p-\text{O}]_q-\text{[}(-\text{CH}_2)_r\text{]_r}$, donde p es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 5, y r es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 10.

25

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

30

35

Los monómeros de divinil éter adecuados para su uso en la presente divulgación incluyen, por ejemplo, divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R^5 en la Fórmula (8) es etileno y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R^5 en la Fórmula (8) es butileno y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R^5 en la Fórmula (8) es hexileno y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R^5 en la Fórmula (8) es etileno y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R^5 en la Fórmula (8) es etileno y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R^5 en la Fórmula (8) es etileno y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter y mezclas de los mismos. En algunos casos, se pueden usar monómeros de trivinil éter, tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como pentaeritritol tetravinil éter; y mezclas de dos o más de dichos monómeros de polivinil éter. El material de polivinil éter puede tener uno o más grupos pendientes seleccionados de grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina. Un divinil éter puede comprender trietilenglicol divinil éter.

40

45

Los divinil éteres útiles en los que R^5 en la Fórmula (8) es alcanodiilo C_{2-6} ramificado se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto polihidroxiado con acetileno. Los ejemplos de compuestos de este tipo incluyen compuestos en los que R^5 en la Fórmula (8) es un grupo metileno sustituido con alquilo tal como $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (por ejemplo, mezclas de Pluriol[®] como Pluriol[®] E-200 divinil éter (BASF Corp. de Parsippany, NJ), para los que R^5 en la Fórmula (8) es etileno y m es 3,8) o un copolímero de etileno alquil-sustituido (por ejemplo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ como mezclas poliméricas de DPE que incluyen DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products, Wayne, NJ)).

50

55

Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en los que R^5 en la Fórmula (8) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, tales como los que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

Se pueden usar dos o más monómeros de divinil éter de la Fórmula (8).

60

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

Los recubrimientos y sellantes útiles con los recubrimientos de imprimación proporcionados por la presente divulgación pueden comprender un fotoiniciador. Particularmente cuando el sellante curado se forme mediante la exposición de una composición sellante no curada o parcialmente curada a radiación UV, la composición también

65

puede comprender un fotoiniciador. Un fotoiniciador absorbe la radiación ultravioleta y se transforma en un radical que inicia la polimerización. Los fotoiniciadores se pueden clasificar en dos grupos principales en función de un modo de acción, uno o ambos de los cuales se pueden usar en las composiciones descritas en este documento. Los fotoiniciadores de escisión incluyen acetofenonas, α -aminoalquilfenonas, éteres de benzofina, oximas de benzoino, 5 óxidos de acilfosfina, óxidos de bisacilfosfina y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los fotoiniciadores de abstracción incluyen benzofenona, cetona de Michler, tioxantona, antraquinona, camforquinona, fluorona, ketocumarina y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

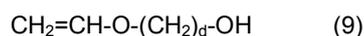
Los ejemplos de fotoiniciadores adecuados incluyen, por ejemplo, benzil, benzoin, benzoin metil éter, benzoin isobutil éter benzofenol, acetofenona, benzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-bis (N,N'-dimetilamino) benzofenona, dietoxiacetofenona, fluoronas, por ejemplo, la serie H-Nu de iniciadores disponibles en Spectra Group Ltd., 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-isopropil-tioxantona, α -aminoalquilfenona, por ejemplo, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona, óxidos de acilfosfinas, por ejemplo, óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil) fenilfosfina, óxido de 2,6-diclorobenzoildifenilfosfina y óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, por ejemplo, óxido de bis (2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis (2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y óxido de bis (2,6-diclorobenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Un fotoiniciador puede comprender Irgacure® 2022, es decir, óxido de fenilbis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina.

Las composiciones descritas en este documento pueden comprender del 0,01 al 15 por ciento en peso de fotoiniciador o del 0,01 al 10 por ciento en peso, o del 0,01 al 5 por ciento en peso de fotoiniciador basado en el peso total de la composición.

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

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

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



donde d es un número entero que oscila entre 0 y 10. La variable d puede ser un número entero de 1 a 4. Los ejemplos de vinil éteres con función hidroxilo adecuados son dietilenglicol monovinil éter, trietilenglicol monovinil éter, 1,4-ciclohexano dimetilol monovinil éter, 1-metil-3-hidroxipropil vinil éter, 4-hidroxibutil vinil éter, y una combinación de cualquiera de los anteriores. Un vinil éter con función hidroxilo puede incluir 4-hidroxibutil vinil éter.

Las composiciones sellantes curables por UV proporcionadas por la presente divulgación también pueden contener un promotor de la adhesión tal como un promotor de la adhesión que contiene azufre. Los promotores de la adhesión que contienen azufre útiles se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos n.º 8.513.339. Dichos promotores de la adhesión comprenden el producto de reacción de un compuesto que contiene azufre tal como DMDO y un agente trifuncional como el TAC y que tienen al menos algunos grupos tiol terminales y algunos grupos mercaptosilano terminales.

Una composición sellante no curada utilizada en los métodos de la presente divulgación también puede comprender un silano etilénicamente insaturado, tal como, por ejemplo, un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que se ha demostrado que, al menos en algunos casos, mejora la adhesión de un sellante curado formado por los métodos de la presente divulgación a un sustrato metálico (hasta un grado superior al alcanzado cuando se usa un promotor de la adhesión convencional, como los que se describen a continuación). Como se usa en este documento, el término "silano etilénicamente insaturado que contiene azufre" se refiere a un compuesto molecular que comprende, dentro de la molécula, (i) al menos un átomo de azufre (S), (ii) al menos uno, en algunos casos al menos dos, enlaces carbono-carbono etilénicamente insaturados, tales como dobles enlaces carbono-carbono (C=C); y (iii) al menos un grupo silano-Si(R¹⁰)_{3-x}(-OR¹¹)_x, donde R y R¹ representan cada uno independientemente un grupo orgánico y x es 1, 2, o 3).

Un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que es adecuado para su uso en las composiciones sellantes no curadas utilizadas en los métodos de la presente divulgación, puede comprender el producto de reacción de los reactivos que comprende: (i) un mercaptosilano y (ii) un compuesto terminado en alqueno. Como se

usa en el presente documento, el término "mercaptosilano" se refiere a un compuesto molecular que comprende, dentro de la molécula, (i) al menos un grupo mercapto (-SH), y (ii) al menos un grupo silano (definido anteriormente). Los mercaptosilanos adecuados incluyen, por ejemplo, los que tienen una estructura de acuerdo con la Fórmula (9):



donde (i) R¹² es un grupo orgánico divalente; (ii) R¹¹ es hidrógeno o un grupo alquilo; (iii) R¹⁰ es hidrógeno o un grupo alquilo; y (iv) m se selecciona entre 0, 1 y 2.

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

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

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

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender un silano etilénicamente insaturado, tal como, por ejemplo, un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que puede mejorar la adhesión de un sellante curado a un sustrato metálico. Como se usa en el presente documento, el término silano etilénicamente insaturado que contiene azufre se refiere a un compuesto molecular que comprende, dentro de la molécula, (i) al menos un átomo de azufre (S), (ii) al menos uno, en algunos casos al menos dos, enlaces carbono-carbono etilénicamente insaturados, tales como dobles enlaces carbono-carbono (C=C); y (iii) al menos un grupo silano, -Si(-R¹⁰)_m(-OR¹¹)_{3-m}, donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo y otros, y m se selecciona entre 0, 1 y 2. Los ejemplos de silanos etilénicamente insaturados se describen en la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2012/0040104.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más de un promotor de la adhesión. Puede haber presentes uno o más promotores de la adhesión adicionales en una cantidad del 0,1 % en peso al 15 % en peso de una composición, menos del 5 % en peso, menos del 2 % en peso, o menos del 1 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Los ejemplos de promotores de la adhesión incluyen compuestos fenólicos, como la resina fenólica Metilon®, y organosilanos, como los silanos epoxi, mercapto o amino funcionales, como Silquest® A-187 y Silquest® A-1100. Otros promotores de la adhesión útiles son conocidos en la técnica. Un promotor de la adhesión puede incluir T-1601, disponible en PRC-DeSoto International.

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

Las cargas útiles en las composiciones descritas en este documento incluyen las usadas habitualmente en la técnica, incluyendo cargas inorgánicas convencionales, tales como sílice pirógena, carbonato de calcio (CaCO₃), y negro de humo, así como materiales de carga ligeros. Las cargas que son sustancialmente transparentes a la radiación ultravioleta, como la sílice pirógena, pueden ser particularmente útiles en algunas realizaciones. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la Patente de Estados Unidos n.º 6.525.168 en la col. 4, líneas 23-55 y las descritas en la Publicación de Solicitud de Estados Unidos n.º 2010/0041839 A1 en los párrafos [0016] a [0052].

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

65 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más tipos diferentes de carga. Las cargas adecuadas incluyen cargas inorgánicas, tales como negro de humo y carbonato de calcio

(CaCO₃), sílice, polvos de polímeros, y materiales de carga ligeros. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la Patente de Estados Unidos n.º 6.525.168. Una composición puede incluir el 5 % en peso al 60 % en peso de la carga o una combinación de cargas, del 10 % en peso al 50 % en peso, o del 20 % en peso al 40 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación además pueden incluir uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, acelerantes, retardadores de llama, promotores de la adhesión, disolventes, agentes de enmascaramiento, o una combinación de cualquiera de los anteriores. Como puede apreciarse, las cargas y aditivos empleados en una composición pueden seleccionarse para que sean compatibles entre sí, así como también con el componente polimérico, el agente de curado y el catalizador.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir partículas de carga de baja densidad. Como se usa en el presente documento, baja densidad, cuando se usa con referencia a dichas partículas significa que las partículas tienen una gravedad específica de no más de 0,7, o no más de 0,25, o no más de 0,1. Las partículas de carga ligeras adecuadas a menudo caen dentro de dos categorías: microesferas y partículas amorfas. La gravedad específica de las microesferas puede variar de 0,1 a 0,7 e incluye, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliácridatos y poliolefinas, y microesferas de sílice con tamaños de partículas que oscilan de 5 a 100 micrómetros y una gravedad específica de 0,25 (Eccospheres®). Otros ejemplos incluyen microesferas de alúmina/sílice que tienen tamaños de partículas en el intervalo de 5 micrómetros a 300 micrómetros y una gravedad específica de 0,7 (Fillite®), microesferas de silicato de aluminio con una gravedad específica de 0,45 a 0,7 (Z-Light®), microesferas de copolímero de polivinilideno revestidas con carbonato de calcio con una gravedad específica de 0,13 (Dualite® 6001AE), y microesferas de copolímero de acrilonitrilo revestidas con carbonato de calcio como Dualite® E135, con un tamaño de partícula promedio de 40 µm y una densidad de 0,135 g/cc (Henkel). Las cargas adecuadas para disminuir la gravedad específica de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas como las microesferas Expancel® (disponibles en AkzoNobel) o microesferas de polímeros de baja densidad Dualite® (disponibles en Henkel). Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir partículas de carga ligeras que comprenden una superficie exterior recubierta con un recubrimiento delgado, como los descritos en la Publicación de Estados Unidos n.º 2010/0041839.

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

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

Una composición también puede incluir cualquier número de aditivos según se desee. Los ejemplos de aditivos adecuados incluyen plastificantes, pigmentos, tensioactivos, promotores de la adhesión, agentes tixotrópicos, retardantes de llama, agentes de enmascaramiento y acelerantes (como aminas, incluyendo 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano, DABCO®) y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Cuando se usan, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad que oscila, por ejemplo, del 0 % en peso al 60 % en peso. Un aditivo puede estar presente en una composición en una cantidad que oscila del 25 % en peso al 60 % en peso.

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

Una composición puede incluir del 1 por ciento en peso al 60 por ciento en peso de la carga o una combinación de cargas, tal como del 10 por ciento en peso al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, siempre que la presencia de dichas cargas en tales cantidades no provoque un efecto perjudicial significativo sobre el rendimiento de la composición.

Una composición puede incluir una cantidad de carga suficiente para permitir la abrasión del sellante curado, por ejemplo, mediante lijado. El lijado del sellante curado puede ser útil en aplicaciones en las que el sellante se utiliza para suavizar defectos de la superficie, como depresiones, mellas o huecos. El lijado del sellante curado puede ser útil para suavizar el sellante curado para que coincida con el contorno de la superficie a la que se aplicó el sellante. Esto puede ser particularmente importante en aplicaciones en las que es deseable tener una superficie

aerodinámicamente lisa.

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

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

Los retardantes, como el ácido esteárico, también se usan a menudo en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Los promotores de la adhesión convencionales, si se emplean, a menudo están presentes en una cantidad del 0,1 al 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Dichos promotores de la adhesión adecuados incluyen compuestos fenólicos, como la resina fenólica Metilon® disponible en Occidental Chemicals, y organosilanos, como silanos epoxi, mercapto o amino funcionales, como Silquest® A-187, Silquest® A-1100, Silquest® A-1102 disponible en Momentive Performance Materials. Los agentes de enmascaramiento, tales como fragancia de pino u otros aromas, que son útiles para cubrir cualquier olor a bajo nivel de la composición, a menudo están presentes en una cantidad del 0,1 al 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Una composición proporcionada por la presente divulgación puede comprender un plastificante tal como un diluyente reactivo, que, en al menos algunos casos, puede permitir que la composición incluya polímeros que tienen una T_g más alta de lo que normalmente sería útil en un sellante aeroespacial. Es decir, el uso de un plastificante puede reducir efectivamente la T_g de la composición, y así aumentar la flexibilidad a baja temperatura de la composición curada más allá de la que se esperaría sobre la base de la T_g del polímero solo. Los plastificantes que son útiles en las composiciones de la presente divulgación pueden incluir, por ejemplo, un hidrocarburo lineal. El plastificante o una combinación de plastificantes puede comprender del 1 al 40 por ciento en peso, tal como del 1 al 10 por ciento en peso de la composición. Dependiendo de la naturaleza y la cantidad del plastificante o plastificantes utilizado en la composición, se pueden usar polímeros de la divulgación que tienen valores de T_g de hasta $-50\text{ }^\circ\text{C}$, tal como hasta $-55\text{ }^\circ\text{C}$.

Una composición además puede comprender uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol isopropílico, en una cantidad que oscila, por ejemplo, del 0 al 15 por ciento en peso basado en el peso total de la composición, tal como menos del 15 por ciento en peso y en algunos casos, menos del 10 por ciento en peso. Sin embargo, las composiciones de la presente divulgación pueden estar sustancialmente libres o, en algunos casos, completamente libres, de cualquier disolvente, tal como un disolvente orgánico o un disolvente acuoso, es decir, agua. Dicho de otra manera, una composición de la presente divulgación puede consistir sustancialmente en el 100 % de sólidos.

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

Las composiciones de alcoxilano organofuncionales parcialmente reaccionadas proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar como imprimación que promueve la adhesión. Las composiciones también pueden mejorar la resistencia a la corrosión de una superficie.

Las composiciones de alcoxilano organofuncionales parcialmente reaccionadas se pueden proporcionar como una solución. Una solución puede comprender alcohol y agua. Se puede seleccionar un disolvente de modo que cuando la composición se aplica a una superficie, la película delgada se seca a temperatura ambiente en menos de 15 minutos, en menos de 30 minutos, en menos de 45 minutos o en menos de 60 minutos.

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

El espesor de una película seca puede ser inferior a 500 nm, inferior a 250 nm o inferior a 100 nm. El espesor de una película seca puede ser de 1 nm a 500 nm, de 1 nm a 300 nm, de 1 nm a 250 nm o de 50 nm a 250 nm.

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

superficies encontradas en la industria aeroespacial.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar, por ejemplo, como recubrimientos de imprimación entre un sustrato y una composición polimérica curable que se extiende por encima, como un
 5 sellante, recubrimiento, encapsulante o composición de encapsulado. Un sellante incluye una composición capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones operativas, como la humedad y la temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, como el agua, el combustible y otros líquidos y gases. Una composición de recubrimiento incluye un recubrimiento que se aplica a la superficie de un sustrato para, por ejemplo, mejorar las propiedades del sustrato, como el aspecto, la adhesión, la humectabilidad, la resistencia a la
 10 corrosión, la resistencia al desgaste, la resistencia al combustible y/o la resistencia a la abrasión. Se puede utilizar un sellante para sellar superficies, superficies lisas, rellenar huecos, sellar juntas, sellar aberturas, y otras características. Una composición de encapsulado incluye un material útil en un conjunto electrónico para proporcionar resistencia a golpes y vibraciones y para excluir la humedad y los agentes corrosivos. Las composiciones sellantes proporcionadas por la presente divulgación pueden ser útiles, por ejemplo, como sellantes
 15 aeroespaciales y como recubrimientos para depósitos de combustible.

Las composiciones que contienen prepolímeros de polioéter terminados en tiol, agentes de curado epoxi y catalizadores de amina latentes pueden formularse como sellantes.

Las composiciones, como los sellantes, se pueden proporcionar como composiciones de paquetes múltiples, como composiciones de dos paquetes, en donde un paquete comprende uno o más prepolímeros de polioéter terminados en tiol y uno o más catalizadores de amina latentes y un segundo paquete comprende uno o más epoxi agentes de curado. Se pueden añadir aditivos y/u otros materiales a cualquiera de los paquetes, según se desee o sea necesario. Los dos paquetes se pueden combinar y mezclar antes de usar. La vida útil de los uno o más polioéteres
 20 y epoxis mixtos terminados en tiol puede ser de al menos 48 horas, al menos 72 horas, al menos 96 horas o al menos 120 horas, donde la vida útil se refiere al período de tiempo que la composición mixta sigue siendo viable después de la mezcla. Como se usa en este documento, la vida útil también se refiere al tiempo de trabajo de una composición. Como se ilustra en la Tabla 3, el tiempo de trabajo útil puede definirse como el punto durante el curado en donde hay una ligera gelificación, pero el sellante aún es móvil y se puede extender. La vida útil puede ser de 25
 25 horas a 100 horas, de 30 horas a 90 horas, o de 40 horas a 80 horas. Una composición proporcionada por la presente divulgación se puede curar a una superficie sin adherencia a temperatura ambiente en 50 horas a 200 horas, de 75 horas a 175 horas, o de 100 horas a 200 horas. Una composición proporcionada por la presente divulgación se puede curar a una dureza Shore A de 20A a temperatura ambiente en 50 horas a 200 horas, de 75
 30 horas a 175 horas, o de 100 horas a 200 horas.

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

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

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

Además, se proporcionan métodos para sellar una abertura utilizando una composición proporcionada por la presente divulgación. Estos métodos comprenden, por ejemplo, aplicar una composición proporcionada por la presente divulgación a una superficie para sellar una abertura y curar la composición. Un método para sellar una
 55 abertura puede comprender aplicar una composición sellante provista por la presente divulgación a superficies que definen una abertura y curan el sellante, para proporcionar una abertura sellada.

Una composición puede curarse en condiciones ambientales, donde las condiciones ambientales se refieren a una temperatura de 20 °C a 25 °C y humedad atmosférica. Una composición puede curarse en condiciones que abarcan una temperatura de 0 °C a 100 °C y una humedad relativa del 0 % al 100 % de humedad relativa. Una composición puede curarse a una temperatura más alta, como al menos 30 °C, al menos 40 °C o al menos 50 °C. Una
 60 composición puede curarse a temperatura ambiente, por ejemplo, a 25 °C. Cuando se cura a temperatura ambiente, un sellante provisto por la presente divulgación se puede curar a una

superficie sin adherencia dentro de las 50 horas a 200 horas posteriores a la mezcla de los componentes del sellante, dentro de las 50 horas a 150 horas, dentro de las 50 horas a 150 horas, o dentro de las 100 horas a 200 horas.

- 5 Cuando se cura a temperatura ambiente, un sellante provisto por la presente divulgación se puede curar hasta una dureza de al menos Shore A 20 dentro de las 50 horas a 250 horas posteriores a la mezcla de los componentes del sellante, dentro de las 50 horas a 200 horas, dentro de las 50 horas a 150 horas o dentro de 100 horas a 200 horas.

- 10 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden curarse rápidamente al final del tiempo de trabajo. Por ejemplo, un sellante se puede curar, a temperatura ambiente, a una superficie sin adherencia dentro de las 24 horas posteriores al momento en que el sellante ya no es viable (final del tiempo de trabajo), dentro de las 36 horas o dentro de las 48 horas. Un sellante se puede curar, a temperatura ambiente, hasta una dureza Shore A de 20A dentro de las 24 horas posteriores al momento en que el sellante ya no es viable (final del tiempo de trabajo), dentro de las 36 horas o dentro de las 48 horas.

- 15 El tiempo para formar un sello viable utilizando composiciones curables de la presente divulgación puede depender de varios factores como pueden apreciar los expertos en la materia, y como se define por los requisitos de las normas y especificaciones aplicables. En general, las composiciones curables de la presente divulgación pueden desarrollar una fuerza adhesiva dentro de las 24 horas a las 30 horas, y el 90 % de la fuerza adhesiva completa se desarrolla de 2 días a 3 días, después de la mezcla y la aplicación a una superficie. En general, la fuerza adhesiva total, así como otras propiedades de las composiciones curadas de la presente divulgación, pueden desarrollarse completamente dentro de los 7 días siguientes a la mezcla y aplicación de una composición curable a una superficie.

- 20 Los sellantes proporcionados por la presente divulgación se pueden usar para sellar superficies en vehículos aeronáuticos y aeroespaciales. Los sellantes se pueden usar para sellar aberturas como las aberturas asociadas con los tanques de combustible. Para sellar una abertura, se puede aplicar un sellante a una superficie o una o más superficies que definen una abertura y se permite que el sellante se cure para sellar la abertura.

- 25 Las composiciones de la presente divulgación pueden tener una T_g cuando se cura no superior a $-55\text{ }^\circ\text{C}$, tal como no superior a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ o, en algunos casos, no superior a $-65\text{ }^\circ\text{C}$. Como se ha descrito anteriormente, los métodos de la presente divulgación comprenden exponer la composición sellante no curada descrita anteriormente a radiación actínica para proporcionar un sellante curado. Los ejemplos en este documento describen las condiciones adecuadas para realizar esta etapa del método. En algunas realizaciones de la presente divulgación, la reacción de tiol-eno, que forma el sellante curado, se efectúa irradiando una composición no curada que comprende: (a) un polioéter terminado en tiol (tal como cualquiera de los descritos anteriormente); y (b) un compuesto terminado en alqueno, con radiación actínica. Como se usa en este documento, "radiación actínica" abarca radiación de haz de electrones (EB), radiación ultravioleta (UV) y luz visible. En muchos casos, la reacción de tiol-eno se efectúa irradiando la composición con luz UV y, en tales casos, como se describe en este documento, la composición a menudo además comprende un fotoiniciador, entre otros ingredientes opcionales.

- 30 Puede emplearse radiación ultravioleta de cualquier fuente adecuada que emita luz ultravioleta que tenga una longitud de onda que oscile, por ejemplo, de 180 nanómetros a 400 nanómetros, para iniciar la reacción de tiol-eno descrita anteriormente y así formar el sellante curado. Las fuentes adecuadas de luz ultravioleta son conocidas en general e incluyen, por ejemplo, arcos de mercurio, arcos de carbono, lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de mercurio de presión media, lámparas de mercurio de alta presión, arcos de plasma de flujo en remolino y diodos emisores de luz ultravioleta. Ciertas realizaciones de las composiciones de la divulgación pueden exhibir un excelente grado de curado en aire a una exposición de energía relativamente baja en luz ultravioleta.

- 35 En algunos casos se puede conseguir el curado por UV de las composiciones de la presente divulgación a profundidades de hasta 2 pulgadas (5 cm) o más. Esto significa que se pueden conseguir los sellantes curados que tienen un espesor de 2 pulgadas (5 cm) o más, y que tienen las propiedades de sellado deseables que se describen en el presente documento, mediante la exposición de las composiciones descritas en este documento a la radiación actínica, como la radiación ultravioleta, en el aire a una exposición de energía relativamente baja.

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

- 45 Las composiciones pueden incluir composiciones de sellado, recubrimiento y/o encapsulación eléctrica. Como se usa en este documento, el término "composición sellante" se refiere a una composición que es capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir las condiciones atmosféricas, como la humedad y la temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, como el agua, el combustible, y otros líquidos y gases. Una composición sellante de la presente divulgación puede ser útil, por ejemplo, como sellantes y recubrimientos aeroespaciales para depósitos de combustible.

Los sellantes producidos de acuerdo con los métodos de la presente divulgación pueden ser resistentes al

- combustible. Tal como se usa en el presente documento, el término "resistente al combustible" significa que un sellante tiene un porcentaje de aumento de volumen no superior al 40 %, en algunos casos no superior al 25 %, en algunos casos no superior al 20 %, en otros casos no superior del 10 %, después de la inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y a presión ambiente en el fluido de chorro de referencia (JRF) Tipo I según métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 o AMS 3269. Fluido de chorro de referencia JRF Tipo I, como se emplea en este documento para determinar la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (véase norma AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989), § 3.1.1 y siguientes, disponible en la SAE (Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA).
- Los sellantes producidos de acuerdo con la presente divulgación pueden tener un alargamiento de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 250 psi (1723 kPa) cuando se miden de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de prueba AS5127/1, § 7.7.
- Los sellantes producidos de acuerdo con la presente divulgación pueden tener una resistencia al desgarro de al menos 25 libras por pulgada lineal (pli) (28,8 kg/cm) o más cuando se miden de acuerdo con la norma ASTM D624 Die C.
- Las composiciones curables por UV proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar en tapas de sellado preformadas, que se usan para sellar elementos de sujeción como los que se usan en tanques de combustible de aviones. Cuando se colocan sobre una sujeción y se curan, las tapas de sellado preformadas permiten la inspección visual del sello entre la sujeción y la composición curada. Los métodos para fabricar tapas de sellado premezcladas y congeladas utilizando composiciones de polímeros de polioéter se describen en la Patente de Estados Unidos n.º 7.438.974, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2013/0284359, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2012/0040104, la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2012/0040103 y la Publicación de la solicitud de Estados Unidos n.º 2015/0086726. Se puede usar métodos similares a los descritos en la Patente de Estados Unidos n.º 7.438.974 para preparar y usar las tapas de sellado curables por UV proporcionadas por la presente divulgación.
- Una tapa de sellado preformada comprende una cubierta preformada que comprende una composición sellante que está al menos parcialmente curada y que define una cavidad. La cavidad se llena con una cantidad al menos parcialmente sin curar de una composición sellante. La composición que forma la cubierta preformada puede ser cualquier composición sellante adecuada que sea visualmente clara y que transmita la radiación UV. La composición que forma la cubierta preformada puede comprender una composición curable por UV proporcionada por la presente divulgación. La composición está al menos parcialmente curada, lo suficiente como para mantener la integridad de la cubierta para facilitar el manejo. En dichas realizaciones, la composición que forma la cubierta preformada puede curarse después del ensamblaje de la tapa de sellado preformada en una sujeción, ya sea por el mismo mecanismo de curado u otro mecanismo de curado que la composición que llena la cavidad. La composición que forma la cubierta preformada se puede curar completamente antes de que se llene la cavidad.
- La cubierta preformada se puede preparar, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, moldeo por compresión u otro método apropiado. La cubierta puede tener cualquier espesor adecuado suficiente para retener una composición sellante dentro de la cavidad y para facilitar el manejo y el montaje. La cubierta puede tener un espesor de 1/32 pulgadas (0,8 mm), 1/16 pulgadas (1,6 mm), 1/8 pulgadas (3,2 mm) o ¼ pulgadas (6,4 mm). Las dimensiones de una cubierta preformada dependen, al menos en parte, de las dimensiones de la sujeción que se pretende sellar, de modo que la tapa de sellado preformada cubra completamente la sujeción y proporcione una superficie para adherirse a un sustrato al que se fija la sujeción.
- De manera similar, una cubierta preformada puede tener cualquier forma apropiada suficiente para cubrir una sujeción y para proporcionar un sello a un sustrato al que se fija la sujeción. Por ejemplo, una cubierta preformada puede comprender una primera parte destinada a fijarse sobre una sujeción y definir una cavidad interna en forma de cúpula o tubo tapado por una cúpula. Una cubierta preformada puede incluir una segunda parte, opuesta a la cúpula o tapa, con una sección ensanchada que puede estrecharse a una sección configurada para adaptarse a un sustrato, y que está destinada a montarse en un sustrato. Esta sección también define la apertura a la cavidad. El sustrato sobre el que se monta la sujeción puede ser plano o puede tener otras formas, como curvas o arcos. En esos casos, la sección ensanchada de la cubierta preformada puede configurarse para tener la misma forma o forma similar a la del sustrato en el que se va a montar la tapa de sellado preformada.
- Un método para fabricar un sellante puede comprender (1) formar una primera composición sellante en una forma preformada que comprende una cavidad; (2) curar al menos parcialmente el primer sellante; (3) llenar la cavidad con una segunda composición sellante; y (4) mantener la segunda composición sellante al menos parcialmente sin curar. La primera composición sellante y la segunda composición sellante pueden ser visualmente transparentes; y la primera composición sellante y la segunda composición sellante comprenden: (i) un polioéter terminado en tiol; y (ii) un compuesto terminado en alqueno, tal como un compuesto terminado en alqueno que comprende un polivinil éter y/o un compuesto de polialilo. Los métodos además comprenden mantener la segunda composición sellante al menos parcialmente sin curar. Mantener la segunda composición sellante al menos parcialmente sin curar puede comprender proteger la segunda

composición sellante de la radiación ultravioleta.

La formación de la primera composición sellante puede comprender comprimir la primera composición sellante hasta un espesor predeterminado.

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

10 La viscosidad del segundo sellante no curado que llena la cavidad puede ser tal que no salga fácilmente de la cavidad durante el uso, por ejemplo, cuando la tapa de sellado se invierte y se coloca sobre una sujeción. La viscosidad también es tal que el sellante no curado se ajusta a la sujeción durante el ensamblaje y no atrapa bolsas de aire o burbujas. Cuando se coloca en una sujeción, una tapa de sellado puede bajarse lentamente sobre una sujeción y girarse suavemente para distribuir el sellante sin curar sobre la superficie de la sujeción y gradualmente
15 sobre una tapa de sellado para evitar que queden atrapadas bolsas de aire. La viscosidad del segundo sellante no curado puede ser de 5000 poises a 15.000 poises, de 7500 poises a 12.500 poises, o de 10.000 poises.

20 Después de la fabricación y del curado al menos parcial o total a una cubierta preformada, la cubierta preformada se llena con una segunda composición sellante sin curar. La segunda composición sellante sin curar comprende una composición curable por UV proporcionada por la presente divulgación. La composición que forma la cubierta preformada y que llena la cavidad puede ser una composición curable por UV proporcionada por la presente divulgación, o puede ser la misma composición. La composición que llena la cavidad puede estar parcialmente curada o estar sin curar.

25 Antes de su uso, tal como durante el almacenamiento y envío, una tapa de sello preformada que comprende la cubierta y la cavidad rellena con el sellante al menos parcialmente sin curar pueden almacenarse en condiciones protegidas de la radiación UV para evitar el curado de al menos la composición que llena la cavidad. En realizaciones en las que la cubierta preformada está completamente curada o comprende una composición curable por UV, la temperatura y las condiciones de humedad del entorno de almacenamiento y transporte no afectan, en
30 general, al curado de las composiciones.

Antes del montaje, las tapas de sellado preformadas pueden extraerse de la protección UV. Para sellar una sujeción, se coloca una tapa de sellado preformada sobre la sujeción, se coloca o presiona sobre la superficie del sustrato y se expone a radiación UV para curar la composición que llena la cavidad. Antes de aplicar la tapa de sellado
35 preformada sobre la sujeción, la sujeción puede limpiarse con un disolvente y una composición de imprimación de alcoxilano parcialmente reaccionada provista por la presente divulgación aplicada a la sujeción y se deja secar. Además, antes del curado, la interfaz entre la sujeción y la composición sellante y entre el sustrato y la composición sellante se puede inspeccionar visualmente para asegurar que la interfaz entre la sujeción, el sustrato y la composición sellante esté libre de huecos, bolsas, y/o separaciones. Si se observan dichos huecos, bolsas y/o
40 separaciones, la tapa de sellado preformada se puede volver a colocar de tal manera que los defectos se eliminen, o se puedan desprender, y se monte una nueva tapa de sellado preformada sobre la sujeción.

Los sellantes curables por UV provistos por la presente divulgación pueden usarse para rellenar y planarizar defectos de la superficie tales como depresiones, mellas, juntas y huecos. La superficie de la aeronave puede
45 contener miles de sujeciones y muchas juntas y huecos de paneles. Por ejemplo, las sujeciones que sujetan los paneles exteriores de la aeronave a menudo se vuelven a encajar y se unen a las superficies internas conductoras. Es deseable que las depresiones avellanadas estén planarizadas para mejorar la aerodinámica de la estructura y también que estén aisladas eléctricamente. Además, puede haber juntas entre ensamblajes y huecos entre paneles adyacentes que se desean rellenar para mejorar la aerodinámica de la superficie y para aislar eléctricamente. Estos
50 y otros objetivos pueden conseguirse utilizando los sellantes curables por UV descritos en este documento.

Las depresiones superficiales en un sustrato aeroespacial, que resultan, por ejemplo, de sujeciones o mellas avellanadas, pueden rellenarse aplicando un sellante curable por UV provisto por la presente divulgación y exponiendo el sellante aplicado a la radiación UV para curar el sellante. Antes de aplicar el sellante sobre la
55 sujeción, la sujeción puede limpiarse con un disolvente y una composición de imprimación de alcoxilano parcialmente reaccionada proporcionada por la presente divulgación aplicada a la sujeción y dejada secar. El sellante se puede aplicar a la depresión con un aplicador como una jeringa, cartucho, extrusora o espátula en una cantidad suficiente para llenar la depresión y alisarla. El sellante aplicado puede alisarse, por ejemplo, esparciendo o aplicando una placa en la parte superior del sellante. La placa puede ser transparente a la radiación UV, como una placa de vidrio o una lámina de plástico, tal como una lámina de polietileno, lo que permite que se aplique presión al sellante durante el curado. El sellante aplicado puede ser expuesto a la radiación UV para curar el sellante. Si se
60 usa, la placa de presión transmisora de rayos UV puede retirarse para proporcionar una superficie aerodinámicamente lisa. En ciertos métodos, puede ser necesario eliminar el exceso de sellante o suavizar la interfaz entre el borde del sellante curado y el sustrato de la aeronave. Esto se puede conseguir, por ejemplo, lijando la superficie usando, por ejemplo, un papel abrasivo, como el papel de arena húmeda/seca 400.
65 Se pueden usar métodos similares para rellenar huecos entre paneles u otras características de la superficie.

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

5 Para aplicaciones de sellantes aeroespaciales, puede ser deseable que un sellante que incluya un sellante de múltiples capas que incluya una imprimación de alcoxisilano parcialmente reaccionado y un sellante a base de tioleno supere los requisitos de Mil-S-22473E (Sellante de grado C) con un espesor curado de 20 mils (0,5 mm) exhibe un alargamiento superior al 200 %, una resistencia a la tracción superior a 250 psi (1723 kPa) y una excelente resistencia al combustible, y mantiene estas propiedades en un amplio intervalo de temperatura de -67 °F a 360 °F (-55 a 182 °C). En general, la apariencia visual del sellante no es un atributo importante. Antes del curado, es deseable que los componentes mezclados tengan un tiempo de trabajo útil o vida útil de al menos 24 horas y tengan un tiempo de curado sin adherencia a temperatura ambiente dentro de las 24 horas posteriores a la vida útil. El tiempo de trabajo útil o vida útil se refiere al período de tiempo en que la composición sigue siendo viable para la aplicación a temperaturas ambiente después de que se libera el catalizador.

Las composiciones curadas descritas en este documento, tales como sellantes curados, exhiben propiedades aceptables para su uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, es deseable que los sellantes utilizados en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales exhiban las siguientes propiedades: resistencia al desprendimiento mayor de 20 libras por pulgada lineal (pli) (23 kg/cm) en sustratos de Especificación de Material Aeroespacial (AMS) 3265B determinada en condiciones secas, después de la inmersión en JRF Tipo I durante 7 días, y después de la inmersión en una solución de NaCl al 3 % según las especificaciones de prueba AMS 3265B; resistencia a la tracción entre 300 libras por pulgada cuadrada (psi) y 400 psi (2068-2757 kPa); resistencia al desgarre superior a 50 libras por pulgada lineal (pli) (57,6 kg/cm); alargamiento entre el 250 % y el 300 %; y dureza superior a 40 Durómetro A. Estas y otras propiedades del sellado curado apropiadas para aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales se describen en la AMS 3265B. También es deseable que, cuando estén curadas, las composiciones de la presente divulgación utilizadas en aplicaciones de aeronáuticas y aeroespaciales exhiban un porcentaje de aumento de volumen no superior al 25 % después de la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y presión ambiental en el JRF tipo I. Otras propiedades, intervalos y/o umbrales pueden ser apropiados para otras aplicaciones de sellantes.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Tal como se usa en el presente documento, el término "resistente al combustible" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, como un sellante, que exhibe un porcentaje de aumento de volumen no superior al 40 %, en algunos casos no superior al 25 %, en algunos casos no superior al 20 %, en otros casos no superior al 10 %, después de la inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiente en el fluido de chorro de referencia (JRF) I de acuerdo con métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales) o la AMS 3269 (Especificación de Material Aeroespacial). El fluido de chorro de referencia JRF Tipo I, empleado para la determinación de la resistencia del combustible, tiene la siguiente composición: tolueno: el 28 % ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): el 34 % ± 1 % en volumen; isooctano el 38 % ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: el 1 % ± 0,005 % en volumen (véase la AMS 2629, publicado el 1 de julio de 1989, § 3.1.1, etc., disponible en SAE (Society of Automotive Engineers)).

Las composiciones proporcionadas en este documento pueden proporcionar un producto curado, como un sellante, que exhibe un alargamiento a la tracción de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 400 psi (2757 kPa) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la AMS 3279, § 3.3.17.1, Procedimiento de prueba AS5127/1, § 7.7.

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

Un sellante curado que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación puede cumplir o exceder los requisitos para sellantes aeroespaciales según lo establecido en la AMS 3277.

También se describen las aberturas y superficies, que incluyen aberturas y superficies de vehículos aeroespaciales, selladas con composiciones proporcionadas por la presente divulgación.

Ejemplos

Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se ilustran adicionalmente mediante referencia a los siguientes ejemplos, que describen composiciones y sellantes proporcionados por la presente divulgación. Será evidente para los expertos en la materia que pueden ponerse en práctica muchas modificaciones, tanto de los materiales como de los métodos, sin apartarse del alcance de la divulgación.

Ejemplo 1

Composiciones de imprimación

- 5 Se prepararon varias composiciones de recubrimiento de imprimación combinando los componentes (en gramos) enumerados en la Tabla 1 y haciendo reaccionar las mezclas a una temperatura (como se indica) de 70 °C o sin calentamiento durante 60 minutos a 100 minutos como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones de imprimación

Ejemplo	Grupo funcional	A	B	C	D	E	F	G
Amoxisilano aminofuncional *	amino	15	12	9	8	6	6	8,0
Bis(alcoxisilano) aminofuncional **	amino	0	3	3	0	0	2	0
Alcoxisilano Organofuncional	metacrilato ***	0	0	1,5	0	0	0	0
	alquenilo†	0	0	0	7	9	7	0
	epoxi‡	0	0	0	0	0	0	7,0
Agua		3,6	3,6	3,6	3,2	3,2	3,2	3,2
Isopropanol		81,4	81,4	81,4	81,2	81,8	81,8	81,4
Temperatura, °C		70	70	70	70	70	70	Ligeramente exotérmico
Tiempo min		60	70	100	100	100	100	30
* Silquest™ A-1102, 3-aminopropiltriethoxi silano; Momentive Performance Materials Inc. ** SIB 1824.5, bis(3-trietoxisililpropil) amina; Gelest Inc. *** Silquest™ A-174-NT, alcoxisilano acrilato funcional, Momentive Performance Materials Inc. † Silquest™ Y-15866, alcoxisilano alquenilo funcional; Momentive Performance Materials Inc. ‡ Silquest™ A-186, β-(3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxisilano; Momentive Performance Materials Inc.								

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

Tabla 2. Relaciones de alcoxisilano en las composiciones de imprimación

Imprimación	Relaciones de alcoxisilano (% en moles)		
	Alcoxisilano aminofuncional L-112 *	Bis(alcoxisilano) aminofuncional SIB 1824,5 **	Alcoxisilano organofuncional
A	100	0	0
B	67	33	0
C	60	20	20***
D	53	0	47†
E	47	0	53†
F	40	13	47†
G	53	0	47‡
* Silquest™ A-1102, 3-aminopropiltriethoxi silano; Momentive Performance Materials Inc. ** SIB 1824.5, bis(3-trietoxisililpropil) amina; Gelest Inc. *** Silquest™ A-174-NT, alcoxisilano acrilato funcional, Momentive Performance Materials Inc. † Silquest™ Y-15866, alcoxisilano alquenilo funcional; Momentive Performance Materials Inc. ‡ Silquest™ A-186, β-(3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxisilano; Momentive Performance Materials Inc.			

15

Ejemplo 2Formulaciones de sellante

- 20 La capacidad de las composiciones de alcoxisilano parcialmente reaccionadas para servir como imprimaciones promotoras de la adhesión se evaluó utilizando una formulación sellante a base de tiol. Los componentes de la formulación sellante se enumeran en la Tabla 3:

Tabla 3. Composición sellante de tiol-eno

Componente	Función	Peso (gramos)	Porcentaje de peso (% en p)
Permapol® P-3.1 (e)	Prepolímero de politioéter terminado en tiol	77,03	77,48
Socal® 31	Carga de carbonato de calcio precipitado	0,05	0,05
Cab-O-Sil® M5	Carga de SiO ₂ pirógena	1,54	1,54
Gasil® IJ35 gel de sílice micronizado; APS 5 µm	Carga sintética amorfa SiO ₂	16,66	16,6
Cianurato de trialilo	Reticulante (alqueno)	1,1	1,1
Trietilenglicol divinil éter	Extensor de cadena (alqueno)	3,29	3,27
4-hidroxibutilvinil éter	Monómero funcional (alqueno)	0,49	0,48
γ-Mercaptopropiltrimetoxisilano	Promotor de adhesión	0,10	0,1
Irgacure® 2022	Fotoiniciador	0,1	0,1

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

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

25 Los paneles curados se mantuvieron (1) en condiciones ambientales durante un mínimo de 24 horas, (2) se sumergieron a 50/50 en JRF tipo I/NaCl al 3 % durante 7 días a 60 °C; (3) se sumergieron en JRF Tipo I durante 7 días a 60 °C; o (4) se sumergieron en NaCl al 3 % durante 7 días a 60 °C, después de lo cual, la adhesión se midió como porcentaje de fallo cohesivo. La resistencia al desprendimiento y el porcentaje de cohesión del sellante a los paneles curados se midieron de acuerdo con la norma AS 5127/1C, páginas 38, 39, 41 y 42. Se asignó una escala de adhesión de 0 a 5 a cada prueba, con un valor de 5 que es el 100 % de fallo cohesivo y un valor de 0 que es el 100 % de fallo adhesivo. (Téngase en cuenta que el método de prueba de adhesión no es una prueba estandarizada). Es deseable que el recubrimiento multicapa que incluye la imprimación y el recubrimiento superpuesto muestren una alta resistencia al desprendimiento (% pli) y un 100 % de fallo cohesivo. Los resultados se presentan en las Figuras 4A-7. La superficie de CA8000 fue desgastó con Scotch Brite.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

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

- (i) un alcoxisilano amino funcional;
- (ii) un alcoxisilano organofuncional, en donde el grupo orgánico es reactivo con un grupo tiol; y
- (iii) agua; y un alcohol.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde el alcoxisilano organofuncional se selecciona entre

(a) un alcoxisilano epoxi funcional, un alcoxisilano alqueno funcional, un alcoxisilano acrilato funcional, un alcoxisilano metacrilato funcional y una combinación de cualquiera de los anteriores, preferiblemente el alcoxisilano organofuncional se selecciona entre un alcoxisilano alqueno funcional y un silano epoxi funcional, preferiblemente el silano epoxi funcional se selecciona entre β -(3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxi silano y γ -glicidoxipropiltrimetoxi silano, o

(b) un mono(alcoxisilano) organofuncional, un bis(alcoxisilano) organofuncional, un tris(alcoxisilano) organofuncional y una combinación de cualquiera de los anteriores.

3. La composición de la reivindicación 1, en donde el alcoxisilano amino funcional se selecciona entre un mono(alcoxisilano) amino funcional, un bis(alcoxisilano) amino funcional, y una combinación de los mismos, preferiblemente el alcoxisilano amino funcional comprende un bis(alcoxisilano) amino funcional.

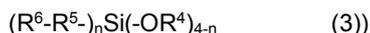
4. La composición de la reivindicación 1, en donde el alcoxisilano amino funcional se selecciona entre un mono(alcoxisilano) amino funcional que tiene la estructura de Fórmula (1), un di(alcoxisilano) amino funcional que tiene la estructura de Fórmula (2), y combinación de los mismos:



donde

n se selecciona entre 1, 2 y 3;
 cada R^5 se selecciona independientemente entre alcanodilo C_{1-6} y un enlace; y
 cada R^4 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-3} .

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



donde

n se selecciona entre 1, 2 y 3;
 cada R^6 se selecciona independientemente entre $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ y $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{-CH}_3)=\text{CH}_2$;
 cada R^5 se selecciona independientemente entre alcanodilo C_{1-6} y un enlace; y
 cada R^4 se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-3} .

6. La composición de la reivindicación 1, en donde el alcoxisilano organofuncional comprende un alcoxisilano metacrilato funcional, el alcoxisilano metacrilato funcional comprende preferiblemente γ -metacriloxipropiltrimetoxi silano.

7. La composición de la reivindicación 6, en donde la composición se prepara mediante las etapas de:

combinar el alcoxisilano amino funcional, el alcoxisilano organofuncional, el agua y un alcohol; y
 calentar la mezcla a una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ a $85\text{ }^\circ\text{C}$ durante 40 minutos a 80 minutos para proporcionar el alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado.

8. La composición de la reivindicación 1, en donde los reactivos comprenden una relación molar de agua a grupos alcoxil de 0,9 a 1,1.

9. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende del 5 % en peso al 25 % en peso de los alcoxisilanos organofuncionales parcialmente reaccionados, en donde el porcentaje en peso se basa en un peso total de la composición.

10. Un método para preparar una composición de alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado que comprende:
- 5 combinar,
- un alcoxisilano aminofuncional;
- un alcoxisilano orgánico en donde el grupo orgánico es reactivo con un grupo tiol;
- un alcohol y
- agua, en donde la relación molar de agua a grupos alcoxi es de 0,9 a 1,1; y
- 10 calentar la mezcla a una temperatura de 60 °C a 85 °C durante 40 minutos a 80 minutos para proporcionar una composición que comprende un alcoxisilano organofuncional parcialmente reaccionado.
11. Un método para preparar una composición de alcoxisilano epoxi funcional parcialmente reaccionada que comprende hacer reaccionar:
- 15 un alcoxisilano aminofuncional;
- un alcoxisilano epoxi funcional;
- un alcohol y
- 20 agua.
12. Un recubrimiento multicapa que comprende:
- 25 un primer recubrimiento que comprende la composición de la reivindicación 1; y
- un segundo recubrimiento que recubre el primer recubrimiento, en donde el segundo recubrimiento se prepara a partir de una composición que comprende grupos tiol reactivos y grupos alquenoilo reactivos.
13. El recubrimiento multicapa de la reivindicación 12, en donde el segundo recubrimiento comprende:
- 30 un prepolímero de politioéter terminado en tiol; y
- un agente de curado de polialquenoilo seleccionado entre un compuesto de polialilo, un polivinil éter y una combinación de los mismos, en donde el agente de curado de polialquenoilo se **caracteriza por** una funcionalidad promedio de 2 a 3.
- 35 14. Un método para sellar una superficie que comprende:
- proporcionar una superficie;
- aplicar la composición de la reivindicación 1 a la superficie;
- secar la composición para proporcionar un recubrimiento de imprimación seco;
- 40 aplicar una composición sellante no curada sobre el recubrimiento de imprimación seco, en donde la composición sellante no curada comprende grupos tiol reactivos y grupos alquenoilo reactivos; y
- curar la composición sellante no curada para proporcionar una superficie sellada.
15. El método de la reivindicación 14, en donde
- 45 el secado comprende permitir que la composición de la reivindicación 1 se seque a temperatura ambiente durante 10 minutos a 60 minutos; y
- el curado comprende exponer la composición sellante no curada a radiación UV.

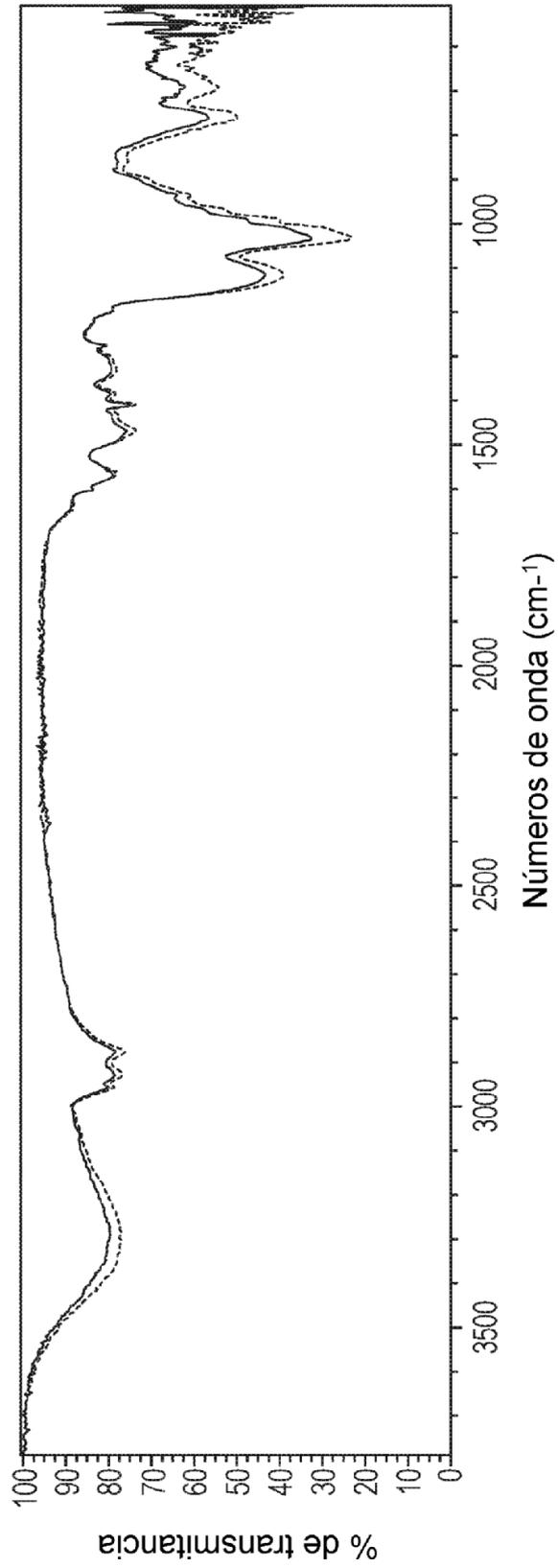


FIG. 1

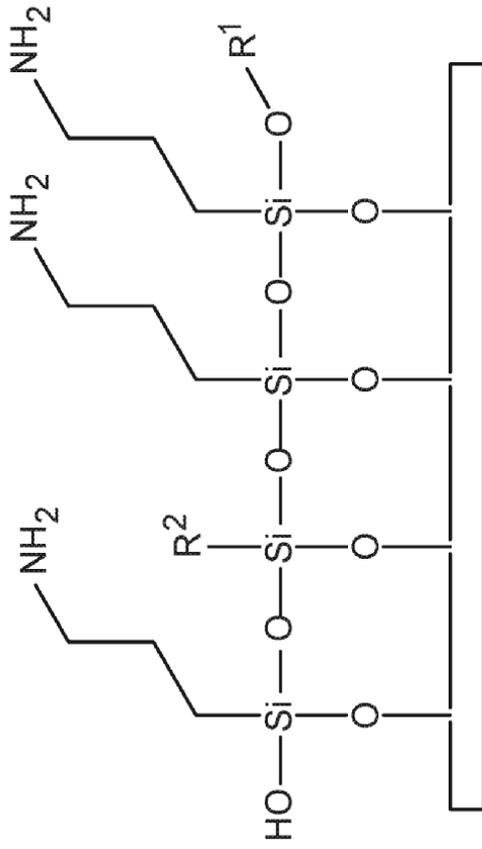


FIG. 2

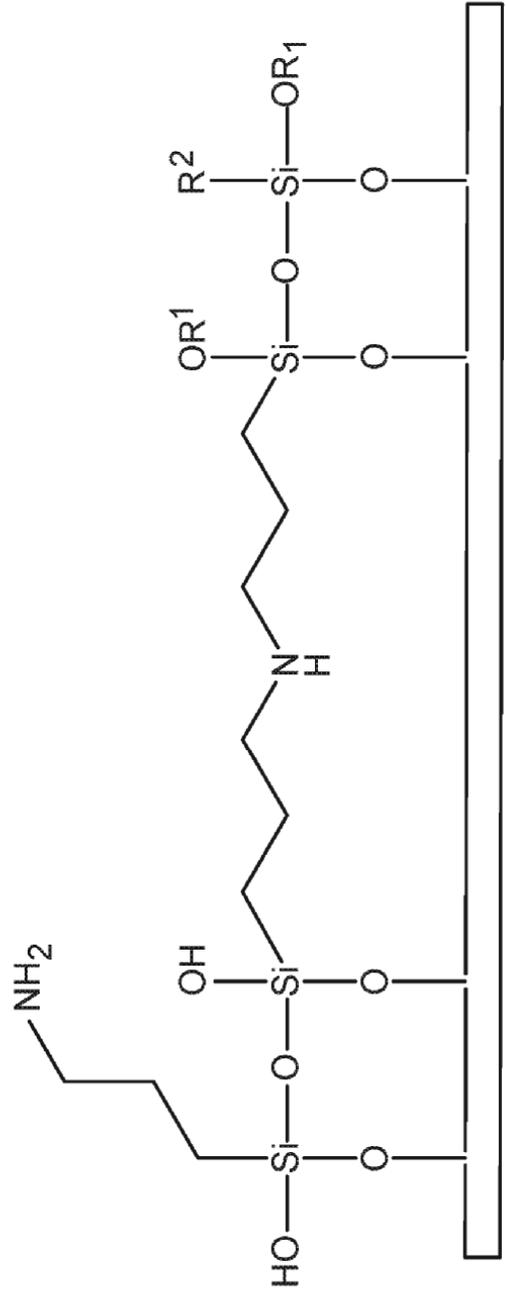


FIG. 3

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

FIG. 4A

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

FIG. 4B

50/50 JRF tipo 1/NaCl al 3 %, 7 días a 140 °F (60 °C)						
<u>Imprimación #</u>	<u>Acero inoxidable AMS 5513</u>	<u>Ácido sulfúrico anodizado AMS 2471</u>	<u>Comp Ti C AMS 4911</u>	<u>Alclad 2024 T3 QQA 250/5</u>	<u>CA8000 *</u>	
A	13, 30	17, 37	15, 35	3, 2	Fallo adhesivo al 100 %	
B	12, 28	28, 92	4, 1	Fallo adhesivo al 100 %	4, 1	
C	36, 84	35, 79	36, 82	25, 64	35, 78	
D	32, 100	36, 100	36, 100	32, 100	26, 70	
E	35, 100	30, 98	28, 100	32, 100	37, 100	
F	24, 98	35, 100	32, 100	24, 65	26, 64	
G	30, 100	42, 100	29, 100	32, 100	34, 100	

FIG. 5A

50/50 JRF tipo 1/NaCl al 3 %, 7 días a 140 °F (60 °C)						
<u>PR205</u>	<u>QQA 250/12</u>	<u>QQA 250/13</u>	<u>AMS-C-27725</u>	<u>MIL-PRF-23377</u>	<u>Alodine 1200</u>	
24, 45	- **	-	-	-	-	
24, 50	-	-	-	-	-	
31, 67	38, 95	31, 85	36, 100	45, 99	37, 100	
34, 100	27, 76	32, 100	30, 94	32, 98	27, 82	
31, 100	32, 100	26, 72	35, 100	34, 90	36, 98	
34, 90	31, 100	33, 97	35, 100	39, 100	32, 70	
34, 100	30, 100	26, 100	33, 100	43, 100	27, 100	

FIG. 5B

JRF Tipo 1, 7 días a 140 °F (60 °C)							
<u>Imprimación #</u>	<u>Acero inoxidable AMS 5513</u>	<u>Ácido sulfúrico anodizado AMS 2471</u>	<u>Comp Ti C AMS 4911</u>	<u>Alclad 2024 T3 QQA 250/5</u>	<u>CA8000 *</u>	<u>PR205</u>	
A	- **	-	-	-	-	-	
B	-	-	-	-	-	-	
C	28, 100	28, 100	29, 100	29, 100	29, 100	28, 100	
D	15, 66	23, 83	10, 28	Fallo adhesivo al 100 %	28, 100	21, 97	
E	27, 100	30, 100	27, 100	26, 100	31, 100	36, 100	
F	30, 100	34, 100	33, 100	29, 100	32, 100	30, 100	
G	40, 100	50, 100	34, 100	31, 100	55, 100	26, 100	

FIG. 6

NaCl al 3 %, 7 días a 140 °F (60 °C)							
<u>Imprimación #</u>	<u>Acero inoxidable AMS 5513</u>	<u>Ácido sulfúrico anodizado AMS 2471</u>	<u>Comp Ti C AMS 4911</u>	<u>Alclad 2024 T3 QQA 250/5</u>	<u>CA8000 *</u>	<u>PR205</u>	
A	- **	-	-	-	-	-	
B	-	-	-	-	-	-	
C	37, 100	36, 100	34, 100	37, 100	34, 100	38, 100	
D	31, 80	34, 75	35, 93	36, 100	25, 55	34, 80	
E	41, 98	34, 100	35, 100	47, 100	36, 100	48, 100	
F	34, 100	29, 100	35, 100	27, 80	42, 100	40, 100	
G	29, 95	50, 100	43, 100	28, 100	40, 100	36, 100	

FIG. 7