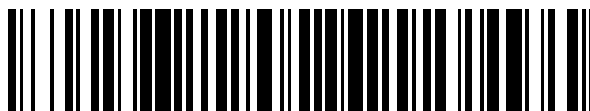


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 236**

51 Int. Cl.:

C08G 16/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08G 75/02 (2006.01)

C08L 81/00 (2006.01)

C08L 81/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2016 PCT/US2016/065913**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017 WO17100634**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2016 E 16831658 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3387032**

54 Título: **Catalizador de bicarbonato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno bloqueado para selladores aeroespaciales**

30 Prioridad:

10.12.2015 US 201514964785

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

15.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHOU, HONGYING;
CAI, JUEXIAO y
LIN, RENHE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 787 236 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

Catalizador de bicarbonato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno bloqueado para selladores aeroespaciales

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere a composiciones que comprenden prepolímeros que contienen azufre tales como prepolímeros de politioéter terminados en tiol, poliepóxidos, y un catalizador de bicarbonato de 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno bloqueado. Las composiciones son útiles en aplicaciones de selladores aeroespaciales donde exhiben un tiempo de trabajo prolongado y proporcionan velocidades de curado controladas.

Antecedentes

Los selladores aeroespaciales deben satisfacer requisitos mecánicos, químicos y ambientales exigentes. Los selladores se pueden aplicar a diversas superficies, incluyendo superficies metálicas, revestimientos de imprimación, revestimientos intermedios, revestimientos terminados y revestimientos envejecidos. Se describen selladores que comprenden prepolímeros que contienen azufre que exhiben una resistencia aceptable al combustible, resistencia térmica y flexibilidad para aplicaciones aeroespaciales, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos N.º 6.172.179. En selladores como los descritos en las Publicaciones de Solicitud de Estados Unidos N.ºs 2006/0270796, 2007/0287810 y 2009/0326167, un polímero que contiene azufre tal como un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede hacerse reaccionar con un agente de curado de poliepóxido en presencia de un catalizador de amina para proporcionar un producto curado. Estos sistemas son útiles como selladores y pueden cumplir con los exigentes requisitos de rendimiento de la industria aeroespacial. Sin un catalizador base fuerte, como un catalizador de amina, la reacción entre los grupos tiol y epoxi es lenta y proporciona un tiempo de trabajo relativamente largo, por ejemplo, de varios días a semanas, dependiendo de la temperatura. Sin embargo, las propiedades físicas de estos selladores de curado lento generalmente no son aceptables. A diferencia de, en presencia de un catalizador base fuerte, la reacción es rápida, y aunque exhibe propiedades curadas aceptables, proporciona un tiempo de trabajo de solo 2 a 12 horas, dependiendo del sistema en particular. Para muchas aplicaciones, sin embargo, es deseable un tiempo de trabajo más prolongado, como de 12 a 48 horas.

En la práctica, los selladores se pueden proporcionar como composiciones de dos partes en donde se proporcionan un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol y un poliepóxido como componentes separados, con el catalizador de amina en el componente que contiene tiol, y las dos partes se pueden mezclar poco antes de su uso. Alternativamente, el catalizador base puede proporcionarse como un tercer componente, y el componente que contiene el prepolímero que contiene azufre terminado en tiol, el componente que contiene el poliepóxido y el componente que contiene el catalizador base se pueden mezclar poco antes de su uso. Sin embargo, una vez que se mezclan los componentes, los grupos tiol y epoxi reaccionan, y dependiendo al menos en parte de la temperatura y del tipo de catalizador de amina, el tiempo de trabajo puede limitarse a menos de 2 horas a 12 horas. Además, una vez que los reactivos se combinan y a medida que la composición se cura, existe escasa capacidad para controlar la velocidad de reacción con el fin de aprovechar las químicas complejas que tienen lugar tras aplicar el sellado a una superficie.

Como se desvela en la Patente de Estados Unidos N.º 9.006.360, las composiciones que comprenden prepolímeros que contienen azufre terminados en tiol, poliepóxidos y un catalizador de amina encapsulado proporcionan un tiempo de trabajo prolongado. Sin embargo, los componentes que forman el encapsulante, que se incorporan a la red de polímeros curados, pueden comprometer propiedades como la resistencia al combustible del polímero curado.

US 2014/0110881 desvela composiciones que comprenden polímeros que contienen azufre como politioéteres y polisulfuros, poliepóxidos y catalizadores de amina de liberación controlada útiles en aplicaciones de selladores aeroespaciales.

US 2012/0238707 se refiere a polímeros que contienen azufre difuncional modificado terminal que son los productos de reacción de un diol que contiene azufre, n aldehído o una cetona y un compuesto que contiene un grupo funcional.

David J. Heldebrant *et al*, The Journal of organic chemistry, Vol. 70, N.º 13 Junio 2005, pp5335-5338 desvela la reacción de DBU con dióxido de carbono.

Se desean formas de ampliar el tiempo de trabajo y controlar la velocidad de curado de las composiciones que comprenden prepolímeros y poliepóxidos que contienen azufre terminados en tiol y que proporcionan un sellador curado que cumple con los requisitos de rendimiento de las aplicaciones aeroespaciales.

Sumario

Por lo tanto, es deseable proporcionar composiciones aeroespaciales, tales como selladores, que exhiban un tiempo

de trabajo ampliado a temperatura ambiente y, después de aplicación a una superficie, curar para formar un sellador curado que tenga propiedades aceptables para aplicaciones de selladores aeroespaciales. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación exhiben un tiempo de trabajo superior a 20 horas a temperatura ambiente y curan dentro de las 24 horas a 72 horas después del tiempo de trabajo.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen un catalizador de amina bloqueado como un catalizador de bicarbonato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) bloqueado. El catalizador de bicarbonato de DBU bloqueado comprende la sal de bicarbonato estable de DBU. El catalizador de amina bloqueado puede activarse tras exposición a temperatura elevada.

Según la presente invención, una composición comprende (a) un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol; (b) un agente de curado de poliepóxido; y (c) un catalizador de bicarbonato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno bloqueado.

Según la presente invención, se puede preparar un sellador curado a partir de una composición como se definió anteriormente.

Según la presente invención, una pieza puede comprender un sellador curado como se definió anteriormente en al menos una porción de la pieza.

Según la presente invención, un método para sellar una pieza comprende aplicar una composición como se definió anteriormente a al menos una porción de una pieza; y curar la composición aplicada para proporcionar una pieza sellada.

Breve descripción de los dibujos

FIG. 1 es un gráfico que muestra perfiles de curado para composiciones selladoras que comprenden un catalizador de amina bloqueado o un catalizador de bicarbonato de DBU bloqueado proporcionado por la presente divulgación.

Descripción detallada

Un guión ("-") 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, $-\text{CONH}_2$ está unido a otro resto químico mediante el átomo de carbono.

"Alcanodiilo" se refiere a un dirradical de un hidrocarburo acíclico saturado, ramificado o de cadena lineal, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C_{1-18}), de 1 a 14 átomos de carbono (C_{1-14}), de 1 a 6 átomos de carbono (C_{1-6}), de 1 a 4 átomos de carbono (C_{1-4}), o de 1 a 3 átomos de hidrocarburo (C_{1-3}). Se apreciará que un alcanodiilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. Un alcanodiilo puede ser, por ejemplo, alcanodiilo C_{2-14} , alcanodiilo C_{2-10} , alcanodiilo C_{2-8} , alcanodiilo C_{2-6} , alcanodiilo C_{2-4} , o alcanodiilo C_{2-3} . Los ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metanodiilo ($-\text{CH}_2-$), etano-1,2-diilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), propano-1,3-diilo e iso-propano-1,2-diilo (p. ej., $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$), butano-1,4-diilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), pentano-1,5-diilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), hexano-1,6-diilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 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 la presente memoria. Cada grupo(s) cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo puede ser C_{3-6} , C_{5-6} , ciclohexilo, o ciclohexanodiilo. Cada grupo(s) alquilo y/o alcanodiilo puede ser C_{1-6} , C_{1-4} , C_{1-3} , metilo, metanodiilo, etilo, o etano-1,2-diilo. Un grupo alcanocicloalcano puede ser alcanocicloalcano C_{4-18} , alcanocicloalcano C_{4-16} , alcanocicloalcano C_{4-12} , alcanocicloalcano C_{4-8} , alcanocicloalcano C_{6-12} , alcanocicloalcano C_{6-10} , o alcanocicloalcano C_{6-9} . Los ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

"Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. Un grupo alcanocicloalcano puede ser, por ejemplo, alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} , alcanocicloalcanodiilo C_{4-16} , alcanocicloalcanodiilo C_{4-12} , alcanocicloalcanodiilo C_{4-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-12} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , o alcanocicloalcanodiilo C_{6-9} . Los ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4' -diilo.

"Alcanoareno" se refiere a un grupo hidrocarburo que tiene uno o más grupos arilo y/o arenodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde arilo, arenodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en la presente memoria. Cada grupo(s) arilo y/o arenodiilo puede ser, por ejemplo, C_{6-12} , C_{6-10} , fenilo o bencenodiilo. Cada grupo(s) alquilo y/o alcanodiilo puede ser, por ejemplo, C_{1-6} , C_{1-4} , C_{1-3} , metilo, metanodiilo, etilo, o etano-1,2-diilo. Un grupo alcanoareno puede ser, por ejemplo, alcanoareno C_{4-18} , alcanoareno C_{4-16} , alcanoareno C_{4-12} , alcanoareno C_{4-8} , alcanoareno C_{6-12} , alcanoareno C_{6-10} , o alcanoareno C_{6-9} . Los ejemplos de grupos alcanoareno incluyen difenilmetano.

"Alcanoarenodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanoareno. Un grupo alcanoarenodiilo puede ser, por

ejemplo, alcanodendiilo C₄₋₁₈, alcanodendiilo C₄₋₁₆, alcanodendiilo C₄₋₁₂, alcanodendiilo C₄₋₈, alcanodendiilo C₆₋₁₂, alcanodendiilo C₆₋₁₀, o alcanodendiilo C₆₋₉. Los ejemplos de grupos alcanodendiilo incluyen difenil metano-4,4'-diilo.

5 Grupo "alquenilo" se refiere a un grupo (R)₂C=C(R)₂. Un grupo alquenilo tiene la estructura -C(R)=C(R)₂ donde el grupo alquenilo es un grupo terminal y está unido a una molécula más grande. Cada R puede seleccionarse entre, por ejemplo, hidrógeno y alquilo C₁₋₃. Cada R puede ser un hidrógeno y un grupo alquenilo que tiene la estructura -CH=CH₂.

10 "Alcoxi" se refiere a un grupo -OR en donde R es alquilo como se define en el presente documento. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. Un grupo alcoxi puede ser, por ejemplo, alcoxi C₁₋₈, alcoxi C₁₋₆, alcoxi C₁₋₄, o alcoxi C₁₋₃.

15 "Alquilo" se refiere a un monorradical de 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, por ejemplo, alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄, o alquilo C₂₋₃. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, *terc*-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo y similares. Un grupo alquilo puede ser alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄, o alquilo C₂₋₃. Se apreciará que un alquilo ramificado
20 tiene al menos tres átomos de carbono.

"Arenodiilo" se refiere a un grupo dirradical aromático monocíclico o policíclico. Ejemplos de grupos arenodiilo incluyen benceno-diilo y naftaleno-diilo. Un grupo arenodiilo puede ser, por ejemplo, arenodiilo C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₀, arenodiilo C₆₋₉, o benceno-diilo.

25 Una "composición curable" se refiere a una composición que comprende al menos dos reactivos capaces de reaccionar para formar una composición curada. Por ejemplo, una composición curable puede comprender un prepolímero de politioéter terminado en tiol y un poliepóxido capaz de reaccionar para formar una red polimérica curada. Una composición curable puede incluir un catalizador para la reacción de curado y otros componentes como, por ejemplo, cargas, pigmentos y promotores de adhesión. Una composición curable puede ser curable en
30 condiciones ambientales como temperatura ambiente y humedad, o puede requerir exposición a temperatura elevada, humedad u otra condición para iniciar y/o acelerar la reacción de curado. Inicialmente, se puede proporcionar una composición curable como una composición de dos partes que incluye un componente base y un componente acelerador. La composición base puede contener uno de los reactivos que participan en la reacción de curado, como un prepolímero de politioéter terminado en tiol y la composición aceleradora puede contener el otro reactivo como un poliepóxido. Las dos composiciones se pueden mezclar poco antes de su uso para proporcionar una composición curable. Una composición curable puede exhibir una viscosidad adecuada para un método particular de aplicación. Por ejemplo, una composición selladora de grado A, que es adecuada para aplicaciones de pincel puede caracterizarse por una viscosidad de 150 Poise a 500 Poise. Una composición selladora de grado B,
40 que es adecuada para aplicaciones de sellado de perfiles puede caracterizarse por una viscosidad de 8.000 Poise a 16.000 Poise. Una composición selladora C, que es adecuada para aplicaciones de sellado puede caracterizarse por una viscosidad de 1.000 Poise a 4.000 Poise. Después de combinar y mezclar las dos composiciones, la reacción de curado puede continuar y la viscosidad de la composición curable puede aumentar y en algún momento ya no será viable. El periodo de tiempo entre el momento en que las dos composiciones se mezclan para formar la composición curable y el momento en que la composición curable ya no se puede aplicar razonablemente a una superficie para su finalidad prevista se denomina tiempo de trabajo. Como se puede observar, el tiempo de trabajo puede depender de una serie de factores que incluyen, por ejemplo, la química de curado, el método de aplicación y la temperatura. El tiempo de trabajo también se puede denominar vida útil. Una vez que se aplica una composición curable a una superficie (y durante la aplicación), el proceso de reacción de curado proporciona una composición curada. Una
50 composición curada desarrolla una superficie libre de pegajosidad y cura completamente durante un periodo de tiempo. Se puede considerar que una composición curable se cura cuando la superficie está libre de pegajosidad, o se puede considerar curada cuando la dureza Shore A de la superficie es 35A.

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

"Cicloalquilo" se refiere a un grupo monorradical hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado. Un grupo cicloalquilo puede ser, por ejemplo, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₆, o cicloalquilo C₅₋₆.

60 "Heteroalcanodiilo" se refiere a un grupo alcanodiilo en donde uno o más de los átomos de carbono se sustituyen con un heteroátomo, tal como N, O, S, or P. En un heteroalcanodiilo, un heteroátomo se puede seleccionar entre N y O.

65 "Heterocicloalcanodiilo" se refiere a un grupo cicloalcanodiilo en donde uno o más de los átomos de carbono se sustituyen con un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En un heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo se puede

seleccionar entre N y O.

"Heteroarenodiilo" se refiere a un grupo arenodiilo en donde uno o más de los átomos de carbono se sustituyen con un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En un heteroarenodiilo, el heteroátomo se puede seleccionar entre N y O.

5 "Heterocicloalcanodiilo" se refiere a un grupo cicloalcanodiilo en donde uno o más de los átomos de carbono se sustituyen con un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En un heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo se puede seleccionar entre N y O.

10 Como se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros. A menos que se indique otra cosa, los pesos moleculares son pesos moleculares promedios en número para materiales poliméricos indicados como "Mn" como se determina, por ejemplo, por cromatografía de filtración en gel usando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

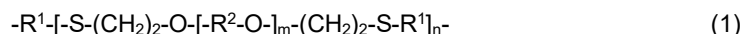
15 "Sustituido" se refiere a un grupo en donde uno o más átomos de hidrógeno se sustituyen independientemente con el mismo o diferente sustituyente o sustituyentes. Un sustituyente se puede seleccionar entre halógeno, $-(O)_2OH$, $-S(O)_2$, $-SH$, $-SR$, alquilo C_{1-6} , $-COOH$, $-NO_2$, $-NR_2$ en donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C_{1-3} , $-CN$, $=O$, alquilo C_{1-6} , $-CF_3$, $-OH$, fenilo, heteroalquilo C_{2-6} , heteroarilo C_{5-6} , alcoxi C_{1-6} y $-COR$ en donde R es alquilo C_{1-6} . Un sustituyente se puede elegir entre, por ejemplo, $-OH$, $-NH_2$, y alquilo C_{1-3} .

20 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol, un agente de curado de poliepóxido y un catalizador de bicarbonato de DBU bloqueado como la sal de bicarbonato de DBU.

25 Un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol puede comprender un prepolímero de politioéter terminado en tiol, un prepolímero de polisulfuro terminado en tiol, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol puede comprender un prepolímero de politioéter terminado en tiol. El prepolímero que contiene azufre terminado en tiol puede comprender una mezcla de diferentes politioéteres y/o polisulfuros, y los politioéteres y/o polisulfuros pueden tener la misma o diferente funcionalidad. Un prepolímero que
30 contiene azufre terminado en tiol puede tener una funcionalidad promedio de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3, o de 2,05 a 2,8. Por ejemplo, un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol puede comprender un polímero difuncional que contiene azufre terminado en tiol, un polímero trifuncional que contiene azufre terminado en tiol, o una combinación de los mismos.

35 Ejemplos de prepolímeros de politioéter terminados en tiol adecuados para su uso en composiciones proporcionadas por la presente divulgación se desvelan, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos N.º 6.172.179. Por ejemplo, un prepolímero de politioéter terminado en tiol puede comprender un Permopol® P3.1E, disponible en PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

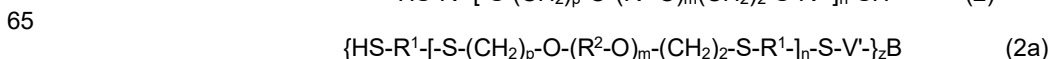
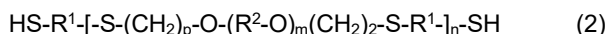
40 Un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol puede comprender una cadena principal que comprende la estructura de Fórmula (1):



45 en donde:

- (i) cada R^1 se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , un grupo heterocíclico, un grupo $-[(CHR^3)_pX]_q-(CHR^3)_r-$, en donde cada R^3 se selecciona entre hidrógeno y metilo;
- 50 (ii) cada R^2 se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , un grupo heterocíclico, y un grupo $-[(CH_2)_pX]_q-(CH_2)_r-$;
- (iii) cada X se selecciona independientemente entre O, S, $-NH-$ y $-N(CH_3)-$;
- (iv) m oscila entre 0 y 50;
- 55 (v) n es un número entero comprendido entre 1 y 60;
- (vi) p es un número entero comprendido entre 2 y 6;
- (vii) q es un número entero comprendido entre 1 y 5; y
- (viii) r es un entero comprendido entre 2 y 10.

60 Un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol puede comprender un prepolímero de politioéter terminado en tiol de Fórmula (2), un prepolímero de politioéter terminado en tiol de Fórmula (2a) o una combinación de los mismos:



en donde:

cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , heterocicloalcanodiilo C_{3-8} , y $-[(CHR^3)_pX]_q-(CHR^3)_r-$, en donde:

p es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

r es un número entero de 2 a 10;

cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y

cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, -NH- y -N(-CH₃)-;

cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , y $-[(CHR^3)_pX]_q-(CHR^3)_r-$, en donde p, q, r, R^3 , y X son como se definió para R^1 ;

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un agente polifuncionalizante terminado en vinilo, z-valente $B(-V)_z$ en donde:

z es un número entero de 3 a 6; y

cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal; y

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

En prepolímeros de Fórmula (2) y de Fórmula (2a), R^1 puede ser $-[(CH_2)_pX]_q-(CH_2)_r-$, en donde p es 2, X es -O-, q es 2, r es 2, R^2 es etanodiol, m es 2 y n es 9.

En prepolímeros de Fórmula (2) y de Fórmula (4a), R^1 se puede seleccionar entre alcanodiilo C_{2-6} y $-[(CHR^3)_pX]_q-(CHR^3)_r-$.

En prepolímeros de Fórmula (2) y de Fórmula (2a), R^1 puede ser $-[(CHR^3)_pX]_q-(CHR^3)_r-$, X puede ser -O- o X puede ser -S-.

En prepolímeros de Fórmula (2) y de Fórmula (2a), R^1 puede ser $-[(CHR^3)_pX]_q-(CHR^3)_r-$, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-; o p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-.

En prepolímeros de Fórmula (2) y de Fórmula (2a), R^1 puede ser $-[(CHR^3)_pX]_q-(CHR^3)_r-$, cada R^3 puede ser hidrógeno o al menos un R^3 puede ser metilo.

En prepolímeros de Fórmula (2) y de Fórmula (2a), cada R^1 puede ser el mismo, o al menos un R^1 puede ser diferente.

Se pueden usar varios métodos para preparar los prepolímeros de politioéter terminados en tiol. Ejemplos de prepolímeros de politioéter terminados en tiol adecuados y métodos para su producción, se describen, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos N.º 6.172.179. Los prepolímeros de politioéter terminados en tiol pueden ser difuncionales, como prepolímeros lineales que tienen dos grupos terminales tiol, o polifuncionales, como prepolímeros ramificados que tienen tres o más grupos tiol terminales. Los prepolímeros de politioéter terminados en tiol también pueden comprender una combinación de prepolímeros de politioéter terminados en tiol difuncionales y polifuncionales. Los prepolímeros de politioéter terminados en tiol adecuados están disponibles comercialmente, por ejemplo, como Permapol® P3.1E, en PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

Se pueden producir prepolímeros de politioéter terminados en tiol adecuados haciendo reaccionar un éter divinílico o mezclas de éteres divinílicos con un exceso de ditiol o una mezcla de ditiolos. Por ejemplo, Los ditiolos adecuados para usar en la preparación de prepolímeros de politioéter terminados en tiol incluyen aquellos que tienen la estructura de Fórmula (3), otros ditiolos descritos en el presente documento o combinaciones de cualquiera de los ditiolos descritos en el presente documento.

Un ditiol útil para preparar un politioéter terminado en tiol proporcionado por la presente divulgación puede tener la estructura de Fórmula (3):



en donde:

R^1 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{3-8} , y $-[(CHR^3)_pX]_q-(CHR^3)_r-$;

en donde:

cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;

cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, -NH- y -N(-CH₃)- en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

p es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10.

10 En ditioles de Fórmula (3), R^1 puede ser $[-(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$.

En ditioles de Fórmula (3), X puede ser -O- or -S-, y por tanto $[-(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$ en la Fórmula (3) puede ser $[-(CHR^3)_p-O]_q-(CHR^3)_r-$ o $[-(CHR^3)_p-S]_q-(CHR^3)_r-$. En restos que tienen la estructura $[-(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$, p y r pueden ser iguales, de modo que tanto p como r pueden ser dos.

15 En ditioles de Fórmula (3), R^1 puede ser alcanodiilo C_{2-6} o $[-(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$.

En ditioles de Fórmula (3), R^1 puede ser $[-(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$, y X puede ser -O- o X puede ser -S-.

20 En ditioles de Fórmula (3), R^1 puede ser $[-(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$, p puede ser 2, r puede ser 2, q puede ser 1, y X i puede ser -S-; o p puede ser 2, q puede ser 2, r puede ser 2, y X puede ser -O-; o p puede ser 2, r puede ser 2, q puede ser 1, y X puede ser -O-.

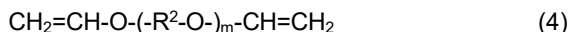
25 En ditioles de Fórmula (3), R^1 puede ser $[-(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$, cada R^3 puede ser hidrógeno o al menos un R^3 es metilo.

Los ejemplos de ditioles 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, dipentendimercaptano, 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 politiol puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre un grupo alquilo inferior (p. ej., C_{1-6}), un grupo alcoxi inferior y un grupo hidroxilo. Los grupos colgantes alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, alquilo lineal C_{1-6} , alquilo ramificado C_{3-6} , ciclopentilo y ciclohexilo.

35 Otros ejemplos de ditioles adecuados incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (en la Fórmula (3), R^1 es $[-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en donde p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-); dimercaptodioxaoctani (DMDO) (en la Fórmula (3), R^1 es $[-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en donde p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la Fórmula (3), R^1 es $[-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en donde p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-). También es posible usar ditioles que incluyen tanto heteroátomos en la cadena principal de carbono como grupos alquilo colgantes, tales como grupos metilo.

40 Dichos compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS sustituido con metilo, tal como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$, $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ y DMDS sustituido con dimetilo, tal como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH(CH_3)CH_2-SH$ y $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$.

Los éteres divinílicos adecuados para uso para preparar prepolímeros de politioéter incluyen, por ejemplo, éteres divinílicos de Fórmula (4):



50 donde R^2 en la Fórmula (4) puede ser n-alcanodiilo C_{2-6} , alcanodiilo C_{3-6} ramificado, cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , o $[-(CH_2)_p-O]_q-(CH_2)_r-$, en donde p es un número entero comprendido entre 2 y 6, q es un número entero de 1 a 5 y r es un número entero de 2 a 10. En un éter divinílico de Fórmula (4), R^2 puede ser n-alcanodiilo C_{2-6} , alcanodiilo C_{3-6} ramificado, cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , o $[-(CH_2)_p-O]_q-(CH_2)_r-$.

55 Los éteres divinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, éteres divinílicos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, tal como de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, es decir, compuestos en donde m en la Fórmula (4) es un número entero que varía de 1 a 4. En éteres divinílicos de Fórmula (4), m puede ser un número entero que varía de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de éter divinílico disponibles en el mercado que se caracterizan por un valor medio no integral para el número de unidades de oxialcanodiilo por molécula. Por tanto, m en la Fórmula (4)

60 también puede tomar valores numéricos racionales que varían de 0 a 10,0, tal como de 1,0 a 10,0, de 1,0 a 4,0 o de 2,0 a 4,0.

Ejemplos de éteres divinílicos adecuados incluyen éter divinílico, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R^2 en la Fórmula (4) es etanodiilo y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R^2 en la Fórmula (4) es butanodiilo y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R^2 en la Fórmula (4) es hexanodiilo y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R^2 en la Fórmula (4) es etanodiilo y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R^2 en la Fórmula (4) es etanodiilo y m es 3),

tetraetilenglicol divinil éter (R^2 en la Fórmula (4) es etanodiilo y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, éter politetrahidrofuril divinílico; monómeros de éter trivinílico, tales como éter trimetilolpropan trivinílico; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como éter de pentaeritritol tetravinílico; y combinaciones de dos o más de dichos monómeros de éter polivinílicos. Un éter polivinílico puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

En éteres divinílicos de Fórmula (4) R^2 puede ser alcanodiilo C_{3-6} ramificado y se puede preparar por reacción de un compuesto polihidroxi con acetileno. Ejemplos de éteres divinílicos de este tipo incluyen compuestos en donde R^2 en la Fórmula (4) es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo como $-CH(CH_3)-$ (por ejemplo mezclas Pluriol® como Pluriol®E-200 divinil éter (BASF Corp., Parsippany, NJ), para los que R^2 en la Fórmula (4) es etanodiilo y m es 3,8) o un etanodiilo sustituido con alquilo (por ejemplo $-CH_2CH(CH_3)-$ tal como mezclas poliméricas de DPE incluyendo DPE-2 y DPE-3; International Specialty Products, Wayne, NJ).

Otros éteres divinílicos útiles incluyen éteres divinílicos en donde R^2 en la Fórmula (4) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, tales como los que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

Se pueden usar dos o más tipos de monómeros de éter divinílico de Fórmula (4). Por tanto, dos ditioles de Fórmula (3) y un monómero de éter divinílico de Fórmula (4), un ditiol de Fórmula (3) y dos monómeros de éter divinílico de Fórmula (4), dos ditioles de Fórmula (3) y dos monómeros de éter divinílico de Fórmula (4), y se pueden usar más de dos ditioles de Fórmula (3) y dos éteres divinílicos de Fórmula (4) para producir varios prepolímeros de politioéter terminados en tiol.

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

Las cantidades relativas de ditioles y éteres divinílicos se pueden seleccionar para producir prepolímeros de politioéter que tienen grupos tiol terminales. Por tanto, un ditiol de Fórmula (3) o una mezcla de al menos dos ditiol diferentes de Fórmula (3), pueden reaccionar con un éter divinílico de Fórmula (4) o una mezcla de al menos dos éteres divinílicos diferentes de Fórmula (4) en cantidades relativas tales que la relación molar de grupos tiol a grupos vinilo es superior a 1:1, tal como 1,1 a 2,0: 1,0.

La reacción entre ditioles y éteres divinílicos puede ser catalizada por un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos azo, por ejemplo azobisnitrilos tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno. El catalizador puede ser un catalizador de radicales libres, un catalizador iónico o radiación ultravioleta. Un catalizador puede no comprender compuestos ácidos o básicos, y no produce compuestos ácidos o básicos tras la descomposición. Ejemplos de catalizadores de radicales libres adecuados incluyen catalizador de tipo azo, tales como Vazo®-57 (Du Pont), Vazo®-64 (Du Pont), Vazo®-67 (Du Pont), V-70® (Wako Specialty Chemicals) y V-65B® (Wako Specialty Chemicals). Los ejemplos de otros catalizadores de radicales libres incluyen peróxidos de alquilo, como peróxido de *terc*-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 descripción se pueden preparar combinando al menos un ditiol de Fórmula (3) y al menos un éter divinílico de Fórmula (4) seguido de la adición de un catalizador apropiado, y realizando la reacción a temperatura de 30 °C a 120 °C, como 70 °C a 90 °C, durante un tiempo de 2 a 24 horas, tal como de 2 a 6 horas.

Los politioéteres terminados en tiol pueden comprender un politioéter polifuncional, es decir, pueden tener una funcionalidad media de más de 2,0. Los prepolímeros de politioéter terminados en tiol polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, los que tienen la estructura de Fórmula (5):



donde (i) A comprende, por ejemplo, una estructura de Fórmula (1), (ii) B denota un resto z -valente de un agente polifuncionalizante; y (iii) z puede tener un valor promedio superior a 2,0, un valor entre 2 y 3, un valor entre 2 y 4, un valor entre 3 y 6, o puede ser un número entero de 3 a 6.

Los agentes polifuncionales adecuados para uso en la preparación de tales prepolímeros polifuncionales terminados en tiol incluyen agentes trifuncionales donde z es 3. Los agentes trifuncionalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanotritiol, tritioles que contienen isocianurato y combinaciones de los mismos, como se desvela en la Publicación de Solicitud de Estados Unidos N.º 2010/0010133. Otros agentes polifuncionalizadores útiles incluyen éter trimetilolpropano trivinilo y los politioles descritos en las Patentes de Estados Unidos N.ºs 4.366.307; 4.609.762; y 5.225.472. También se pueden usar mezclas de agentes polifuncionalizadores.

Como resultado, Los prepolímeros de politioéter terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación pueden caracterizarse por una amplia gama de funcionalidades medias. Por ejemplo, una combinación de prepolímeros difuncionales y prepolímeros trifuncionalizantes puede proporcionar funcionalidades promedio de 2,05 a 3,0, tal como de 2,1 a 2,6. Se pueden conseguir intervalos más amplios de funcionalidad media usando agentes polifuncionalizadores tetrafuncionales o de funcionalidad más alta. La funcionalidad también puede estar influenciada por factores como la estequiometría.

Los prepolímeros de politioéter terminados en tiol que tienen una funcionalidad superior a 2,0 pueden prepararse de manera similar a los prepolímeros de politioéter terminados en tiol difuncionales descritos en la Publicación de Solicitud de Estados Unidos N.º 2010/0010133. Por ejemplo, los prepolímeros de politioéter terminados en tiol se pueden preparar combinando (i) uno o más ditioles descritos en este documento, con (ii) uno o más éteres divinílicos descritos en el presente documento, y (iii) uno o más agentes polifuncionalizadores. La mezcla puede entonces hacerse reaccionar, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, para proporcionar un prepolímero de politioéter terminado en tiol que tiene una funcionalidad superior a 2,0.

Por tanto, un prepolímero de politioéter terminado en tiol proporcionado por la presente divulgación comprende el producto de reacción de reactivos que comprende:

(a) un ditiol de Fórmula (3):



en donde:

R¹ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₃₋₈, y $[-(\text{CHR}^3)_p\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$; en donde:

cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;

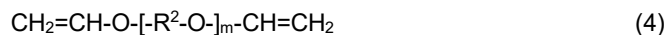
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, -NH-, y -NR- en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

p es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10; y

(b) un éter divinílico de Fórmula (4):



en donde:

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

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6.

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

Los prepolímeros de politioéter terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación representan prepolímeros de politioéter terminados en tiol que tienen una distribución de peso molecular. Por ejemplo, los prepolímeros de politioéter terminados en tiol útiles se pueden caracterizar por un peso molecular promedio en número que varía de 500 Daltons a 20.000 Daltons, de 2.000 Daltons a 5.000 Daltons, o de 3.000 Daltons a 4.000 Daltons. Los prepolímeros de politioéter terminados en tiol útiles pueden exhibir una polidispersidad (M_w/M_n; peso medio molecular en peso/peso molecular medio en número) que varía, por ejemplo, de 1 a 20, o de 1 a 5. La distribución del peso molecular de los prepolímeros de politioéter terminados en tiol puede caracterizarse por cromatografía de permeación en gel.

Los agentes de curado útiles en las composiciones proporcionadas por la presente descripción incluyen aquellos que son reactivos con los grupos terminales de tiol no bloqueados del prepolímero que contiene azufre.

Un agente de curado puede comprender un agente de curado de poliepóxido, p. ej., un epóxido que tiene dos o más grupos epoxi reactivos. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen, por ejemplo, resinas de poliepóxido tales como diepóxido de hidantoína, éter diglicídico de bisfenol-A, éter diglicídico de bisfenol-F, epóxidos de tipo novolac como DEN® 438 (disponible en Dow Chemical), resinas insaturadas epoxidadas y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

Un poliepóxido puede comprender un diepóxido y se puede seleccionar un diepóxido de Epon® 828, DEN® 431, y una combinación de los mismos. Epon® Resina 828, disponible en Momentive se describe como una resina epoxi líquida derivada de bisfenol A/epiclorhidrina difuncional. DEN® 431, disponible en Dow Chemical, se describe como una resina epoxi novolac que comprende el producto de reacción de epiclorhidrina y novolac fenol-formaldehído.

Un agente de curado de poliepóxido puede comprender un prepolímero con funcionalidad epoxi. Ejemplos de prepolímeros con funcionalidad epoxi adecuados incluyen los polímeros poliformales con función epoxi desvelados en la Patente de Estados Unidos N.º 8.541.513 y los prepolímeros de politioéter epoxifuncionales desvelados en la Patente de Estados Unidos N.º 7.671.145. En general, cuando se usa como agente de curado, un prepolímero función epoxi puede tener un peso molecular inferior a 2.000 Daltons, inferior a 1.500, Daltons, inferior a 1.000 Daltons, o inferior a 500 Daltons.

Un poliepóxido puede comprender un epóxido que contiene azufre polifuncional tal como se desvela en la Patente de Estados Unidos N.º 8.710.159.

En tales composiciones, un poliepóxido puede comprender del 0,5 % en peso al 20 % en peso de la composición, del 1 % en peso al 10 % en peso, del 2 % en peso al 8 % en peso, del 2 % en peso al 6 % en peso, o del 3 % en peso al 5 % en peso, en donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos de la composición.

Un catalizador de bicarbonato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno bloqueado proporcionado por la presente divulgación comprende la sal de bicarbonato estable de DBU. El catalizador de bicarbonato de DBU bloqueado se puede preparar haciendo reaccionar DBU con CO₂ en presencia de agua. Por ejemplo, la sal de bicarbonato de DBU se puede preparar haciendo reaccionar DBU con CO₂ en una solución que contiene agua y acetato de etilo. El CO₂ puede proporcionarse como un gas burbujeado y/o mediante la adición de hielo seco a la solución. La solución puede contener, por ejemplo, del 1 % en peso de agua al 3 % en peso de agua, o del 1,5 % en peso al 2,5 % en peso de agua. La sal de bicarbonato de DBU se puede moler en un polvo fino caracterizado, por ejemplo, por un diámetro medio de partícula de 25 µm a 200 µm o de 25 µm a 100 µm. La sal de bicarbonato de DBU puede caracterizarse por un diámetro medio de partícula inferior a 200 µm, inferior a 100 µm, o inferior a 50 µm. También se describe una reacción de DBU con dióxido de carbono, por ejemplo, en Heldebrant *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2005, 70(13), pp. 5335-5338.

Un catalizador de bicarbonato de DBU bloqueado proporcionado por la presente divulgación puede activarse o desbloquearse por exposición a temperatura. El catalizador de bicarbonato de DBU bloqueado puede desbloquearse para proporcionar un catalizador de bicarbonato de DBU reactivo, desbloqueado a temperatura ambiente. La exposición del catalizador de bicarbonato de DBU bloqueado a temperaturas elevadas, como una temperatura superior a 38 °C (100 °F), superior a 52 °C (125 °F), o superior a 66 °C (150 °F) durante 15 minutos puede acelerar el proceso. A temperatura ambiente o temperaturas más altas, un catalizador DBU no bloqueado puede acelerar la reacción entre grupos tiol y epoxi, reduciendo tanto el tiempo de trabajo como el tiempo de curado del sellador. Sin embargo, incluso cuando se expone a temperaturas superiores a 38 °C (100 °F), un sellador que comprende un catalizador de bicarbonato de DBU bloqueado proporcionado por la presente divulgación no curará tan rápidamente como una composición selladora similar que comprende un catalizador de bicarbonato de DBU no bloqueado.

El catalizador de bicarbonato de DBU bloqueado puede activarse calentando la composición selladora antes de aplicar la composición selladora curable a una pieza, después de aplicar la composición selladora curable a una pieza, o ambas antes y después de aplicar la composición selladora curable a una pieza. La temperatura y el tiempo durante el cual el selladora se expone a una temperatura elevada se pueden seleccionar para desbloquear el bicarbonato de DBU bloqueado para proporcionar un tiempo de trabajo y un tiempo de curado deseados.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen composiciones curables y composiciones curadas. Una composición curable comprende una mezcla de reactivos que no han reaccionado o han reaccionado parcialmente y en donde la viscosidad de la composición curable es tal que la composición curable todavía puede aplicarse a una pieza para su finalidad pretendida. La viscosidad a la que la composición ya no es viable depende en parte del método de aplicación, como si la composición se aplica, por ejemplo, por cepillado, pulverización, recubrimiento con rodillos, prensado, o extrusión. Una composición curada puede referirse a una composición en donde los componentes han reaccionado hasta el punto de proporcionar una superficie libre de pegajosidad y proporcionar una dureza Shore A de al menos 30A.

Las composiciones curables proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender del 25 % en peso al 75 % en peso de un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol; del 2 % en peso al 20 % en peso de un agente de curado de poliepóxido; y del 0,1 % en peso al 1 % en peso de un catalizador de bicarbonato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno bloqueado.

Las composiciones curables proporcionadas por la presente descripción pueden comprender del 35 % en peso al 65 % en peso de un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol; del 4 % en peso al 11 % en peso de un agente de curado de poliepóxido; y del 0,2 % en peso al 0,36 % en peso de un catalizador de bicarbonato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno bloqueado.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación también pueden incluir un catalizador básico no bloqueado, como un catalizador de amina, además del bicarbonato de DBU bloqueado. En tales composiciones, el catalizador de DBU bloqueado puede ser el catalizador primario y el catalizador de amina puede ser un catalizador secundario, donde la composición comprende una cantidad mayor del catalizador de DBU bloqueado que la cantidad de catalizador de amina.

Los ejemplos de catalizadores de amina adecuados incluyen trietilendiamina (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), bis-(2-dimetilaminoetil)éter, *N*-etilmorfolina, trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7 (DBU), pentametildietilentriamina (PMDETA), bencildimetilamina (BDMA), *N,N,N'*-trimetil-*N'*-hidroxietil-bis(aminoetil)éter, y *N'*-(3-(dimetilamino)propil)-*N,N*-dimetil-1,3-propanodiamina.

Los selladores proporcionados por la presente divulgación pueden ser adecuados para selladores aeroespaciales de Grado A, Grado B o Grado C. Un sellador de Grado A se aplica generalmente con brocha y tiene una viscosidad de 150 Poise a 500 Poise. Un sellador de Grado B se puede aplicar por extrusión, tal como por extrusión usando una pistola neumática Semco® y se puede caracterizar por una alta viscosidad de 8.000 Poise a 16.000 Poise. Un sellador de Grado B se puede usar para formar perfiles y sellar en superficies verticales donde se desea una baja depresión/hundimiento. Un sellador de Grado C se puede aplicar usando un recubrimiento de rodillo o un esparcidor de dientes peinado y tiene una viscosidad media de 1.000 Poise a 4.000 Poise. Un sellador de Grado C se puede usar para sellar superficies de contacto.

Para aplicaciones aeroespaciales puede resultar deseable que el sellador cumpla los requisitos de Mil-S-22473E (Calidad de Sellador C) a un espesor de curado de 0,51 mm (20 milésimas de pulgada), exhiba un estiramiento mayor de un 200 %, una resistencia de tracción mayor de 1,72 MPa (250 psi) y excelente resistencia frente a combustibles, y mantenga dichas propiedades en un amplio intervalo de temperaturas de -55 °C (-67 °F) a 182 °C (360 °F). En general, el aspecto visual del sellador no es un atributo importante. Antes del curado completo, un sellador proporcionado por la presente divulgación puede tener un tiempo de trabajo de al menos 12 horas, al menos 16 horas, o al menos 20 horas a temperatura ambiente. Después del curado parcial del sellador y cuando ya no es viable, los selladores proporcionados por la presente divulgación pueden tener un tiempo de curado sin pegajosidad de menos de 4 horas, menos de 8 horas, menos de 12 horas o menos de 24 horas. El tiempo de trabajo se refiere al periodo de tiempo durante el cual el sellador permanece viable o untable para su aplicación a temperatura ambiente después de que la composición se haya calentado para activar el catalizador de DBU bloqueado. Por ejemplo, se puede usar una escala numérica para evaluar el tiempo de trabajo donde (1) representa la trabajabilidad del sellador activado inicialmente; (2) representa un sellador que tiene una viscosidad ligeramente mayor que el sellador activado inicialmente; (3) representa un sellador que tiene una viscosidad significativamente mayor que la del sellador activado inicialmente; (4) representa un sellador que ha comenzado a gelificarse pero que se puede extender; (5) representa un sellador que se ha gelificado pero ya no se puede extender; (6) representa un sellador que casi ha curado, pero no está libre de pegajosidad; (7) representa un sellador de curado para una condición libre de pegajosidad; (8) representa un sellador de curado que tiene una dureza Shore A de 20A; (9) representa un sellador de curado que tiene una dureza Shore A de 35A; y (10) representa un sellador de curado que tiene una dureza Shore A de 45A.

Las composiciones pueden comprender un polímero que contiene azufre terminado en tiol, un agente de curado de poliepóxido y un catalizador de bicarbonato DBU bloqueado, y después de exponer la composición a una temperatura de al menos 93 °C (200 °F) durante 15 minutos, puede exhibir un tiempo de trabajo de al menos 10 horas y un tiempo de curado de menos de 10 horas de temperatura y humedad ambiente.

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

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más de un promotores de adhesión. Uno o más promotores de adhesión pueden estar presente en una cantidad de un 0,1 % en peso a un 15 % en peso de una composición, menos de un 5 % en peso, menos de un 2 % en peso, o menos de un 1 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Los ejemplos de promotores de adhesión incluyen compuestos fenólicos, tales como resina fenólica Methylon® y organosilanos, tales como silanos con funcionalidad epoxi, mercapto o amino, tales como Silquest® A-187 y Silquest® A-1100. Un promotor de adhesión también puede comprender T-1601, disponible en PRC-DeSoto International, Inc.

Los promotores de adhesión adecuados incluyen promotores de adhesión que contienen azufre tales como los desvelados en la Patente de Estados Unidos N.º 8.513.339.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más tipos diferentes de carga. Las cargas adecuadas incluyen las comúnmente conocidas en la técnica, que incluyen cargas inorgánicas, tales como negro de carbón y carbonato de calcio (CaCO₃), sílice, polímeros en polvo y cargas ligeras. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la patente de EE.UU. n.º 6.525.168. Una composición

puede incluir del 5 % en peso al 60 % en peso de la carga o 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 pueden incluir además uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, aceleradores, retardantes de llama, promotores de la adhesión, disolventes, agentes enmascarantes o una combinación de cualquiera de los anteriores. Como se puede observar, las cargas y los aditivos empleados en una composición se pueden seleccionar para que sean compatibles entre sí, así como también el componente polimérico, el agente de curado y/o 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 tales partículas significa que las partículas tienen un peso específico no superior a 0,7, o no superior a 0,25, o no superior a 0,1. Las partículas de carga ligeras adecuadas a menudo se dividen en dos categorías; microesferas y partículas amorfas. El peso específico de las microesferas puede oscilar entre 0,1 y 0,7 e incluyen, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliácrlatos y poliolefinas, y microesferas de sílice que tienen tamaños de partícula que varían de 5 micrómetros a 100 micrómetros y un peso específico de 0,25 (Eccospheres®). Otros ejemplos incluyen microesferas de alúmina/sílice que tienen tamaños de partícula en el intervalo de 5 a 300 micrómetros y un peso específico de 0,7 (Fillite®), microesferas de silicato de aluminio que tienen un peso específico de entre 0,45 a 0,7 (Z-Light®), microesferas de copolímero de polivinilideno recubierto de carbonato de calcio que tienen un peso específico de 0,13 (Dualite® 6001AE) y microesferas de copolímero de acrilonitrilo recubierto de carbonato de calcio tales como Dualite® E135, que tienen un tamaño promedio de partícula de 40 µm y una densidad de 0,135 g/cc (Henkel). Las cargas adecuadas para disminuir el peso específico de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas tales como microesferas Expancel® (disponibles en AkzoNobel) o microesferas de polímero 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 las descritas en la Publicación de Solicitud de Estados Unidos N.º 2010/0041839 en los párrafos [0016]-[0052].

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

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender al menos una carga que es efectiva 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.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden una carga eléctricamente conductora. La conductividad eléctrica y la eficacia de protección EMI/RFI se pueden impartir a una composición incorporando materiales conductores dentro del polímero. Los elementos conductores pueden incluir, por ejemplo, partículas metálicas o chapadas en metal, tejidos, mallas, fibras y combinaciones de los mismos. El metal puede estar en forma de, por ejemplo, filamentos, partículas, escamas o esferas. Ejemplos de metales incluyen cobre, níquel, plata, aluminio, estaño y acero. Otros materiales conductores que pueden usarse para transmitir efectividad de blindaje EMI/RFI a las composiciones de polímero incluyen partículas conductoras o fibras que comprenden carbono o grafito. También se pueden usar polímeros conductores tales como politiofenos, polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno)vinileno, sulfuro de polifenileno, polifenileno y poliacetileno.

Los ejemplos de cargas no conductoras de electricidad incluyen materiales tales como, pero no limitados a, carbonato cálcico, mica, poliamida, sílice pirógena, polvo de tamiz molecular, microesferas, dióxido de titanio, creta, negros alcalinos, celulosa, sulfuro de zinc, espato pesado, óxidos alcalinotérreos, hidróxidos alcalinotérreos, y similares. Las cargas también incluyen materiales de hueco de banda, como sulfuro de cinc y compuestos de bario inorgánicos. Una composición base eléctricamente conductora puede comprender una cantidad de carga eléctricamente no conductora que varía del 2 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la composición base, o puede variar del 3 % en peso al 7 % en peso. Una composición de agente de curado puede comprender una cantidad de carga eléctricamente no conductora que varía de menos del 6 % en peso o del 0,5 % al 4 % en peso, basado en el peso total de la composición de agente de curado.

Las cargas usadas para impartir conductividad eléctrica y eficacia de protección EMI/RFI a las composiciones de polímeros se conocen bien en la técnica. Los ejemplos de cargas eléctricamente conductoras incluyen cargas a base de metales nobles eléctricamente conductores tales como plata pura; metales nobles chapados en metales nobles tales como el oro chapado en plata; metales no nobles chapados en metales nobles tales como cobre, chapado en plata, níquel o aluminio, por ejemplo, partículas de núcleo de aluminio chapado en plata o partículas de cobre chapado en platino; vidrio, plástico o cerámica chapados en metales nobles tales como microesferas de vidrio chapado en plata, aluminio chapado en metal noble o microesferas de plástico chapadas en metal noble; mica chapada en metal noble; y otras de dichas cargas conductoras de metal noble. También se pueden usar materiales basados en metales no nobles e incluyen, por ejemplo, metales no nobles chapados en metales no nobles tales como partículas de hierro recubierto de cobre o cobre chapado en níquel; metales no nobles, p. ej., cobre, aluminio,

níquel, cobalto; metales no nobles no chapados, p. ej., grafito chapado en níquel y materiales no metálicos tales como negro de carbón y grafito. Las combinaciones de cargas conductoras de la electricidad también se pueden usar para satisfacer la conductividad deseada, la efectividad de blindaje EMI/RFI, la dureza y otras propiedades adecuadas para una aplicación particular.

5 La forma y el tamaño de las placas conductoras de electricidad utilizados en las composiciones de la presente divulgación pueden ser de cualquier forma y tamaño apropiados para impartir eficacia de protección EMI/RFI a la composición curada. Por ejemplo, las cargas pueden tener cualquier forma que se use generalmente en la
10 fabricación de cargas conductoras de la electricidad, que incluyen esféricas, copos, plaquetas, partículas, polvo, irregulares, y similares. En determinadas composiciones selladoras de la divulgación, una composición de base puede comprender grafito recubierto de Ni como una partícula, polvo o escama. La cantidad de grafito recubierto de Ni en una composición base puede variar del 40 % en peso al 80 % en peso, o del 50 % en peso al 70 % en peso, basado en el peso total de la composición base, basado en el peso total de la composición de base. Una carga
15 eléctricamente conductora puede comprender fibra de Ni. La fibra de Ni puede tener un diámetro que varía de 10 μm a 50 μm y una longitud que varía de 250 μm a 750 μm . Una composición de base puede comprender, por ejemplo, una cantidad de fibra de Ni que varía del 2 % en peso al 10 % en peso, o del 4 % en peso al 8 % en peso, basado en el peso total de la composición de base.

20 Las fibras de carbono, particularmente las fibras de carbono grafitizadas, también se pueden usar para transmitir conductividad eléctrica a las composiciones de la presente divulgación. Las fibras de carbono formadas por métodos de pirólisis en fase de vapor y grafitizadas por tratamiento térmico y que son huecas o sólidas con un diámetro de fibra comprendido entre 0,1 micrómetros a varios micrómetros, tienen una alta conductividad eléctrica. Como se desvela en la Patente de Estados Unidos N.º 6.184.280, microfibras de carbono, los nanotubos o las fibrillas de carbono que tienen un diámetro exterior de menos de 0,1 μm a decenas de nanómetros se pueden usar como
25 cargas conductoras de electricidad. Un ejemplo de fibra de carbono grafitada adecuada para composiciones conductoras de la presente divulgación incluye Panex® 3OMF (Zoltek Companies, Inc., St. Louis, MO), una fibra redonda de 0,921 μm de diámetro que tiene una resistividad eléctrica de 0,00055 $\Omega\text{-cm}$.

30 El tamaño medio de partícula de una carga conductora de la electricidad puede estar dentro de un intervalo útil para transmitir conductividad eléctrica a una composición basada en polímero. Por ejemplo, el tamaño de partícula de una o más cargas puede variar de 0,25 μm a 250 μm , puede variar de 0,25 μm a 75 μm , o puede variar de 0,25 μm a 60 μm . Una composición de la presente divulgación puede comprender Ketjenblack® EC-600 JD (Akzo Nobel, Inc., Chicago, IL), un negro de humo eléctricamente conductor caracterizado por una absorción de yodo de 1000-11500 mg/g (método de ensayo J0/84-5) y un volumen de poro de 480-510 $\text{cm}^3/100\text{ g}$ (absorción de DBP, KTM 81-3504).
35 Una carga de negro de humo eléctricamente conductora puede ser Black Pearls 2000 (Cabot Corporation, Boston, MA).

40 Los polímeros conductores de electricidad pueden usarse para impartir o modificar la conductividad eléctrica de las composiciones de la presente divulgación. Se sabe que los polímeros que tienen átomos de azufre incorporados en grupos aromáticos o adyacentes a dobles enlaces, tales como en el sulfuro de polifenileno y politiofeno, son conductores de la electricidad. Otros polímeros conductores de la electricidad incluyen, por ejemplo, polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno)vinileno y poliacetileno. Los polímeros que contienen azufre que forman una composición base pueden comprender polisulfuros y/o politioéteres. Como tal, los polímeros que contienen azufre pueden
45 comprender grupos de azufre aromáticos y átomos de azufre adyacentes a enlaces dobles conjugados tales como grupos vinilciclohexeno-dimercaptodioxaoctano, para mejorar la conductividad eléctrica de las composiciones de la presente divulgación.

50 Las composiciones de la presente divulgación pueden comprender más de una carga conductora de la electricidad y la más de una carga conductora de la electricidad pueden ser del mismo o diferentes materiales y/o formas. Por ejemplo, una composición selladora puede comprender fibras de Ni conductoras de la electricidad, y grafito recubierto de Ni conductor de la electricidad en forma de polvo, partículas o escamas. La cantidad y tipo de carga conductora de la electricidad se puede seleccionar para producir una composición selladora que, cuando se curan, exhibe una resistencia de lámina (resistencia de cuatro puntos) inferior a 0,50 Ω/cm^2 , o una resistencia de lámina inferior a 0,15 Ω/cm^2 . La cantidad y el tipo de carga también se pueden seleccionar para proporcionar una protección
55 EMI/RFI eficaz en un intervalo de frecuencias de 1 MHz a 18 GHz para una abertura sellada usando una composición selladora de la presente divulgación.

60 La corrosión galvánica de superficies metálicas diferentes y las composiciones conductoras de la presente divulgación se pueden minimizar o evitar añadiendo inhibidores de corrosión a la composición, y/o seleccionando cargas conductoras adecuadas. Los inhibidores de la corrosión pueden incluir cromato de estroncio, cromato de calcio, cromato de magnesio y combinaciones de los mismos. La patente de los Estados Unidos N.º 5.284.888 y la patente de Estados Unidos N.º 5.270.364 desvelan el uso de triazoles aromáticos para inhibir la corrosión de las superficies de aluminio y acero. Un eliminador de oxígeno sacrificial como Zn puede usarse como un inhibidor de corrosión. Un inhibidor de corrosión puede comprender menos del 10 % en peso del peso total de la composición
65 eléctricamente conductora. Un inhibidor de corrosión puede comprender una cantidad que varía del 2 % en peso al 8 % en peso del peso total de la composición eléctricamente conductora. La corrosión entre superficies metálicas

diferentes también puede minimizarse o evitarse mediante la selección del tipo, cantidad y propiedades de las cargas conductoras que comprenden la composición.

Un polímero que contiene azufre comprende del 50 % en peso al 90 % en peso de una composición, del 60 % en peso a 90 % en peso, del 70 % en peso al 90 % en peso, o del 80 % en peso al 90 % en peso de la composición, en donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos secos de la composición.

La 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 aceleradores (tales 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 comprendida, por ejemplo, del 0 % en peso al 60 % en peso, en donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos de la composición. Los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad que varía del 25 % en peso al 60 % en peso basado en el peso total de sólidos de la composición.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar, por ejemplo, en selladores, recubrimientos, encapsulantes y composiciones de encapsulado. Un sellador incluye una composición que puede producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones operativas, tales como humedad y temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, como agua, combustible y otros líquidos y gases. Un sellador se puede usar como sellador de tanque de combustible. Una composición de revestimiento incluye un revestimiento que se aplica a la superficie de un sustrato para, por ejemplo, mejorar las propiedades del sustrato tal como el aspecto, adhesión, la humectabilidad, resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste, la resistencia al combustible y/o la resistencia a la abrasión. Una composición de encapsulado incluye un material útil en un conjunto electrónico para proporcionar resistencia al impacto y a la vibración y para excluir la humedad y los agentes corrosivos. Los selladores proporcionados por la presente divulgación son útiles, p. ej., como selladores en la industria aeroespacial y como revestimientos para tanques de combustible.

Las composiciones, tales como selladores, pueden proporcionarse como composiciones multienvase, tales como composiciones de dos envases, en donde un envase comprende uno o más prepolímeros de politioéter y un catalizador de bicarbonato de DBU bloqueado proporcionado por la presente divulgación y un segundo envase comprende uno o más agentes de curado de poliepóxido. Los aditivos y/u otros materiales se pueden añadir a cualquier envase según se desee o sea necesario. Los dos envases se pueden combinar y mezclar antes de su uso. El tiempo de trabajo de un sellador proporcionado por la presente divulgación, sin exposición a temperatura elevada, puede ser de al menos 15 horas, al menos 20 horas, o al menos 30 horas; y el tiempo de curado sin pegajosidad puede ser inferior a 30 horas, inferior a 40, horas o inferior a 50 horas.

Una composición puede curar a una superficie libre de pegajosidad dentro de las 24 horas a 72 horas después del tiempo de trabajo a una temperatura de 25 °C (temperatura ambiente) o superior. El tiempo para formar un sellado viable usando una composición selladora proporcionada por la presente divulgación puede depender de varios factores que pueden apreciar los expertos en la materia, y según lo definido por los requisitos de las normas y especificaciones aplicables. En general, una composición selladora curable proporcionada por la presente divulgación desarrolla un curado sin pegajosidad dentro de 1 a 2 días después de la aplicación a una superficie. En general, un sellador se cura completamente hasta una dureza Shore A de 45 A dentro de los 7 días posteriores a la mezcla y aplicación de la composición selladora curable a una superficie.

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

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior mediante cualquier proceso de revestimiento adecuado conocido por los expertos en la técnica.

Además, se proporcionan métodos de sellado utilizando parte de una composición selladora proporcionada por la presente divulgación. Estos métodos comprenden, por ejemplo, aplicar una composición selladora proporcionada por la presente divulgación a una pieza, y curar la composición aplicada. El curado de la composición selladora aplicada puede comprender permitir que el sellador se cure a temperatura y humedad ambiente o puede comprender exponer el sellador a temperatura elevada, ya sea durante un breve periodo de tiempo o durante un periodo de tiempo prolongado. Como también se apreciará, los métodos se pueden usar para sellar aberturas en vehículos aeroespaciales que incluyen aeronaves y vehículos aeroespaciales.

Una composición puede curarse en condiciones ambientales, en donde las condiciones ambientales se refieren a

una temperatura de 20 °C a 25 °C y la humedad atmosférica. Una composición se puede curar en condiciones que abarcan una temperatura de 0 °C a 100 °C y una humedad del 0 % de humedad relativa al 100 % de humedad relativa. Una composición puede curarse a una temperatura más alta tal como al menos 30 °C, al menos 40 °C, o al menos 50 °C. Una composición puede curarse a temperatura ambiente, p. ej., 25 °C.

Las composiciones curadas divulgadas en la presente memoria, tales como los selladores curados, muestran propiedades aceptables para su uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, es deseable que los selladores usados en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales muestren las siguientes propiedades: resistencia al despegado mayor de 4,57 kg por centímetro (kgc) (20 libras por pulgada lineal) (pli) en sustratos 3265B de especificación de materiales aeroespaciales (AMS) determinados en condiciones secas, después de la inmersión en Fluido de referencia de chorro (JRF) Tipo I durante 7 días, y después de la inmersión en una solución de NaCl al 3 % según las especificaciones de ensayo AMS 3265B; resistencia a la tracción entre 2,07 MPa (300 libras por cuadrado) (psi) y 2,8 MPa (400 psi); resistencia al rasgado mayor de 11,4 kg por centímetro (kgc) (50 libras por pulgada lineal) (pli); estiramiento entre un 250 % y un 300 %; y una dureza superior a 40 durómetro A. Estas y otras propiedades de selladores curados adecuados para aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales se desvelan en la norma AMS 3265B. También es deseable que, cuando se curan, Las composiciones de la presente divulgación utilizadas en aplicaciones de aviación y aeronaves exhiben un aumento de volumen porcentual no superior al 25 % después de la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y presión ambiente en JRF Tipo I. Otras propiedades, intervalos y/o umbrales pueden ser adecuados para otras aplicaciones de sellado.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden ser resistentes al combustible. 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, tal como un sellador, que exhibe un porcentaje de aumento de volumen no mayor al 40 %, en algunos casos no mayor de un 25 %, en algunos casos no más del 20 %, en otros casos más no mayor de un 10 %, después de la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y presión ambiente en JRF Tipo I de acuerdo con métodos similares a los descritos en ASTM D792 (American Society for Testing and Materials) o AMS 3269 (Aerospace Material Specification). JRF Tipo I, que se utiliza en la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición: tolueno: 28 ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 ± 1 % en volumen; isooctano: 38 ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: $1 \pm 0,005$ % en volumen (véase 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 proporcionan un producto curado, tal como un sellador, exhibiendo un alargamiento a la tracción de al menos 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 2,8 MPa (400 psi) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 7.7.

Las composiciones pueden proporcionar un producto curado, tal como un sellador, que muestra una resistencia al cizallamiento por solapado de más de 1,4 MPa (200 psi), tal como al menos 1,5 MPa (220 psi), al menos 1,7 MPa (250 psi) y, en algunos casos, al menos 2,8 MPa (400 psi), cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma SAE AS5127/1 párrafo 7.8.

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

También se desvelan piezas y superficies, incluyendo piezas y superficies de vehículos aeroespaciales, sellado con selladores proporcionados por la presente divulgación.

Una composición selladora conductora de la electricidad proporcionada por la presente divulgación puede exhibir las siguientes propiedades medidas a temperatura ambiente después de la exposición a 260 °C (500 °F) durante 24 horas: una resistividad superficial de menos de 1 ohmios/cuadrado, una resistencia a la tracción superior a 1,4 MPa (200 psi), un alargamiento superior al 100 % y un fallo cohesivo del 100 % medido de acuerdo con MIL-C-27725.

Un sellador curado proporcionado por la presente divulgación exhibe las siguientes propiedades cuando se cura durante 2 días a temperatura ambiente, 1 día a 60 °C (140 °F) y 1 día a 93 °C (200 °F): una dureza seca de 49, una resistencia a la tracción de 3 MPa (428 psi) y un alargamiento de 266 %; y después de 7 días en JRF tipo I, una dureza de 36, una resistencia a la tracción de 2,2 MPa (312 psi), y un alargamiento de 247 %.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden exhibir una dureza Shore A mayor que 10, mayor que 20, mayor que 30, o mayor que 40; una resistencia a la tracción superior a 1,4 MPa (10 psi), mayor que 0,69 MPa (100 psi), mayor que 1,4 MPa (200 psi), o mayor que 3,4 MPa (500 psi); un alargamiento mayor que 100 %, mayor que 200 %, mayor que 500 %, o mayor que 1.000 %; y un hinchamiento después de exposición a JRF Tipo 1 (7 días) inferior a 20 %.

Ejemplos

Los catalizadores y composiciones de bicarbonato de DBU bloqueados proporcionados por la presente divulgación se ilustran adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos, que describen la síntesis, propiedades y usos de ciertos catalizadores de DBU bloqueados, composiciones y selladores. Resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse muchas modificaciones, tanto en materiales como en métodos, sin apartarse del alcance de la divulgación.

Ejemplo 1

Síntesis de catalizador de bicarbonato de DBU

En un calderín de 2.000 ml, de 4 bocas equipado con agitador, un condensador, una entrada de nitrógeno y un termopar, se combinaron 50,6 g de DBU (calidad industrial de BASF), 6,66 g de agua destilada, 300 g de acetato de etilo. Se añadieron parcialmente cincuenta (50) g de hielo seco a la mezcla de reacción y se formó un precipitado blanco. Después añadir el hielo seco completamente, la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente durante 1 h. El sólido blanco se recogió por filtración. El sólido se lavó dos veces con acetato de etilo (3x50 ml) y se secó en un horno de vacío. Se obtuvo un polvo blanco con un rendimiento del 97 % en peso. Se añadió un (1) % en peso de sílice pirógena al sólido blanco y se mezcló. El sólido mezclado se molió en un polvo fino (75 µm) usando un molino clasificador de aire (ACM) fabricado por MIKRO.

Ejemplo Comparativo 1

Formulación selladora comparativa

Una formulación selladora comparativa constaba de dos partes, una base y un acelerador. La formulación base se muestra en la Tabla 1 y la formulación de acelerador se muestra en la Tabla 2.

Tabla 1. Formulación Base del Ejemplo Comparativo 1.

Componente	Peso, g
Promotor de Adhesión*	0,97
Sílice	1,46
Carbonato de calcio	53,5
Hidróxido de aluminio	9,73
Titanato de tetra <i>N</i> -butilo	0,49
Dióxido de titanio	0,97
Resina fenólica	1,46
Prepolímero de politioéter**	107
Silano	0,2
Aceite de Tung	1,41
DABCO® 33-LV	1,05
Promotor de adhesión*, disponible en PRC-DeSoto International, Inc.	
**Prepolímero de politioéter terminado en tiol, disponible en PRC-DeSoto International, Inc.	

Los componentes de la formulación base en la Tabla 1 se mezclaron completamente y la formulación base se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 horas antes de mezclar con el acelerador.

Tabla 2. Formulación del Acelerador del Ejemplo Comparativo 1.

Composición	Peso, g
Promotor de Adhesión*	5,7
Carbonato de calcio	50,4
Plastificante	40
Negro de carbono	24
Resina epoxi, DEN® 431	50
Resina epoxi, Epon® 828	50
*Promotor de adhesión T-1601, disponible en PRC-DeSoto International, Inc.	

Los componentes del acelerador se mezclaron completamente y la formulación del acelerador se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 horas antes de mezclar con la base.

Se preparó un sellador mezclando 100 g de la base con 18,5 g del acelerador y se mantuvo a temperatura ambiente. El estado de curado del sellador, expresado como una escala numérica, se registró periódicamente. Los resultados se muestran en FIG. 1. La escala numérica se clasifica como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Clasificación del estado de curado.

Escala	Estado de curado
1	Sellador recién mezclado
2	Ligeramente más viscoso que el sellador recién mezclado
3	Es notablemente más viscoso que el sellador recién mezclado
4	Gelificación leve, pero el sellador es móvil y extensible
5	Gelificado y no extensible
6	Ligeramente más gelificado
7	Casi curado, pero no libre de pegajosidad
8	Sin pegajosidad
9	Shore A dureza 20A
10	Shore A dureza 35A
11	Shore A dureza 45A

Ejemplo 2

Formulación Selladora

5

Una formulación selladora de la invención constaba de dos partes, una base y un acelerador. La formulación base se muestra en la Tabla 4 y la formulación de acelerador se muestra en la Tabla 5.

Tabla 4. Formulación Base del Ejemplo 2.

Composición	Peso, g
Promotor de Adhesión*	0,97
Sílice	1,46
Carbonato de calcio	53,5
Hidróxido de aluminio	9,73
Titanato de tetra <i>N</i> -butilo	0,49
Dióxido de titanio	0,97
Resina fenólica	1,46
Prepolímero de politioéter**	107
Silano	0,2
Aceite de Tung	1,41
Acetato de etilo	10,63
Sal de bicarbonato de DBU (Ejemplo 1)	0,63
*Promotor de adhesión, disponible en PRC-DeSoto International, Inc.	
**Prepolímero de politioéter terminado en tiol, disponible en PRC-DeSoto International, Inc.	

10

Los componentes base se mezclaron completamente y la composición se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 horas antes de mezclar con el acelerador.

Tabla 5. Formulación del Acelerador del Ejemplo 2.

Composición	Peso, g
Promotor de Adhesión*	5,7
Carbonato de calcio	50,4
Plastificante	40
Negro de carbono	24
Resina epoxi, DEN® 431	50
Resina epoxi, Epon® 828	50
*Promotor de adhesión T-1601, disponible en PRC-DeSoto International, Inc.	

15

Los componentes del acelerador se mezclaron completamente y la composición se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 horas antes de mezclar con la base.

20

Se preparó un sellador mezclando 100 g de la base con 18,5 g del acelerador y luego exponiendo el sellador no curado a las siguientes condiciones térmicas:

Condición 1: El sellador se mantuvo a temperatura ambiente sin calentamiento

Condición 2: El sellador se calentó a 60 °C (140 °F) durante 15 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Condición 3: El sellador se calentó a 60 °C (170 °F) durante 15 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

5 Después de la exposición a las diversas condiciones térmicas, el estado de curado de cada sellador se monitorizó periódicamente. Los resultados se presentan en FIG. 1. La escala numérica se clasifica como se muestra en la Tabla 3.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- 5 (a) un prepolímero que contiene azufre terminado en tiol;
 (b) un agente de curado de poliepóxido; y
 (c) un catalizador de bicarbonato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno bloqueado.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el catalizador está en forma de polvo.

10 3. La composición de la reivindicación 2, en la que el polvo se caracteriza por un diámetro de partícula medio de 25 µm a 200 µm o por un diámetro de partícula medio inferior a 100 µm.

15 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente de curado de poliepóxido comprende una resina epoxi de tipo novolac, una resina epoxi a base de bisfenol A/epiclorohidrina, o una combinación de las mismas.

5. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende:

20 del 35 % en peso al 65 % en peso del prepolímero que contiene azufre terminado en tiol;
 del 4 % en peso al 11 % en peso del agente de curado de poliepóxido; y
 del 0,2 % en peso al 0,36 % en peso del catalizador de bicarbonato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno bloqueado.

25 6. La composición de la reivindicación 1, en la que el prepolímero que contiene azufre terminado en tiol comprende un prepolímero de politioéter terminado en tiol.

7. La composición de la reivindicación 6, en la que el prepolímero de politioéter terminado en tiol comprende un prepolímero de politioéter terminado en tiol de Fórmula (2), un prepolímero de politioéter terminado en tiol de Fórmula (2a), o una combinación de los mismos:

30
$$\text{HS-R}^1\text{[-S-(CH}_2\text{)}_p\text{-O-(R}^2\text{-O)}_m\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-R}^1\text{]}_n\text{-SH} \quad (2)$$

$$\{\text{HS-R}^1\text{[-S-(CH}_2\text{)}_p\text{-O-(R}^2\text{-O)}_m\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-R}^1\text{]}_n\text{-S-V}^1\}_z\text{B} \quad (2a)$$

35 en donde:

cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y $\text{[-(CHR}^3\text{)}_p\text{-X]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, en donde:

40 p es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5;
 r es un número entero de 2 a 10;
 cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, -NH- y -N(-CH₃)-;
 45 cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y $\text{[-(CHR}^3\text{)}_p\text{-X]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, en donde p, q, r, R^3 y X son como se definió para R^1 ;

m es un entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

50 p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un agente polifuncionalizante terminado en vinilo, z-valente, B(-V)_z en donde:

z es un número entero de 3 a 6; y

cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal; y

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

55 8. La composición de la reivindicación 6, en donde el prepolímero de politioéter terminado en tiol comprende el producto de reacción de reactivos que comprende:

(a) un ditiol de Fórmula (3):

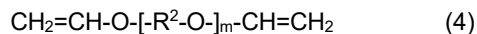
60
$$\text{HS-R}^1\text{-SH} \quad (3)$$

en donde,

65 R^1 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y $\text{[-(CHR}^3\text{)}_p\text{-X]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$; en donde:

cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, -NH- y -N(-CH₃)-;
 p es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 r es un número entero de 2 a 10; y

(b) un éter divinílico de Fórmula (4):



en donde,

cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y $-[(-\text{CHR}^3)_p-\text{X}]_q-(-\text{CHR}^3)_r$, en donde p, q, r, R^3 y X son como se definen para R^1 ; y
 m es un número entero de 0 a 50,
 n es un número entero de 1 a 60 y
 p es un número entero de 2 a 6.

9. La composición de la reivindicación 8, en donde los reactivos además comprenden (c) un compuesto polifuncional $\text{B}(-\text{V})_z$, en donde:

z es un número entero de 3 a 6; y
 cada -V es un resto que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol.

10. La composición de la reivindicación 1, que además comprende un catalizador de amina sin bloquear.

11. Un sellador que comprende la composición de la reivindicación 1.

12. El sellador de la reivindicación 11 en estado curado.

13. Una pieza que comprende el sellador curado de la reivindicación 12 sobre al menos una porción de la pieza.

14. Un método de sellado de una pieza, que comprende:

aplicar el sellador de la reivindicación 11 al menos a una porción de una pieza; y
 curar la composición aplicada para proporcionar una pieza sellada.

15. El método de la reivindicación 14, que comprende calentar la composición antes de aplicar la composición a la pieza, después de aplicar la composición a la pieza o tanto antes como después de aplicar la composición a la pieza.

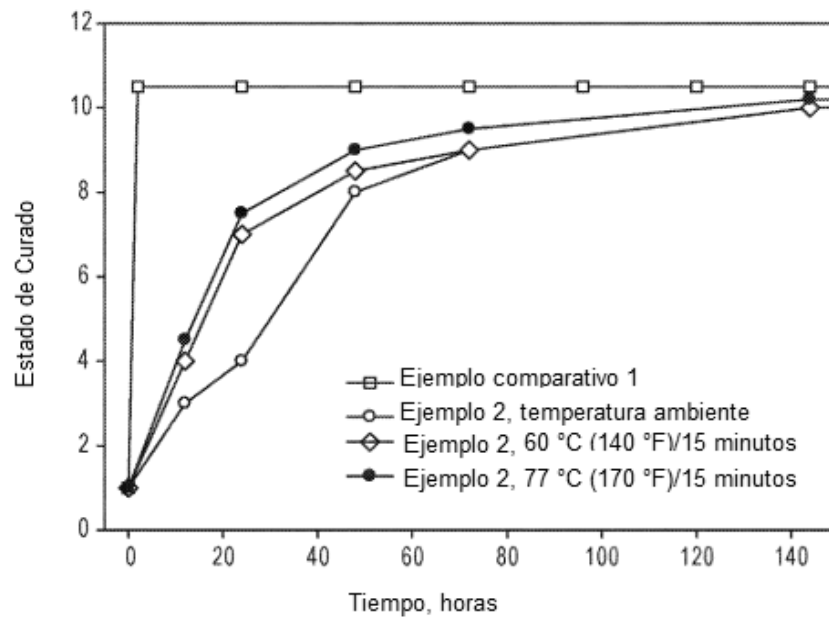


FIG. 1