

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 702**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C09K 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2012** **E 12194673 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.02.2016** **EP 2599817**

54 Título: **Composición líquida de estanqueidad reticulable a petición, su procedimiento de preparación y sus aplicaciones**

30 Prioridad:

**30.11.2011 FR 1160969**

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

**19.05.2016**

73 Titular/es:

**HUTCHINSON (100.0%)  
2, rue Balzac  
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**LABORBE, ELISE;  
LE ROSSIGNOL, BENOIT;  
BOUTEVIN, BERNARD;  
AUVERGNE, RÉMI y  
FROIDEVAUX, VINCENT**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 570 702 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

Composición líquida de estanqueidad reticulable a petición, su procedimiento de preparación y sus aplicaciones

La invención tiene por objetivo una nueva composición líquida de estanqueidad a base de polisulfuro capaz de ser reticulada a petición, y su procedimiento de preparación. La presente invención se refiere también a un procedimiento de revestimiento de un sustrato con una composición según la invención. Los materiales de estanqueidad endurecidos formados a partir de esta composición forman también parte de la invención. Por último, la invención se refiere también a la utilización de una composición líquida de estanqueidad según la invención para la construcción y/o el mantenimiento, y más particularmente para la soldadura y/o la protección de vehículos y de máquinas.

Las composiciones de polisulfuros en forma líquida y endurecibles se utilizan desde hace mucho tiempo en el campo de la estanqueidad, debido a la durabilidad y la impermeabilidad de estos polímeros (ALIPS - Aliphatic Polisulfides - Monograph of an elastomer - Heinz LUCKE, Hüthig & Wepf, 1994).

Estos materiales de estanqueidad, normalmente denominados "masillas", se utilizan especialmente para el aislamiento, la soldadura o la protección contra la corrosión de los materiales de construcción utilizados en los campos de la construcción, de los transportes o de la aeronáutica. Se trata generalmente de sistemas bicomponentes constituidos por una base (o matriz) y por un endurecedor (o agente de reticulación). Es a lo largo de una etapa de mezcla cuando estos dos componentes reaccionan juntos y se reticulan para formar la masilla final.

El documento EP 0 619 355 describe un sistema de polisulfuro reticulado por (met)acrilatos, que utiliza un derivado de guanidina como catalizador. La reacción implicada es muy rápida (tiempo de gelificación muy corto), lo que deja poco tiempo para la utilización de la masilla. Los tiempos de gelificación varían desde menos de un minuto hasta 20 minutos sin retardador, y se pueden aumentar como máximo hasta 7 horas gracias a la utilización de un retardador ácido. Estos sistemas, por lo tanto, ni están perfectamente controlados, ni son ajustables a voluntad, y la seguridad de utilización no es por lo tanto "infinita".

Existen hoy en día dos vías de reticulación de los polímeros polisulfuros (PS) con grupos terminales -SH:

- por reacción de oxidorreducción: estos son los sistemas polisulfuro/óxido de manganeso (PS/MnO<sub>2</sub>) que presentan una cinética de reticulación (endurecimiento de la masilla) más bien lenta, que puede prolongarse varios días,
- por reacción de adición: estos son los sistemas polisulfuro/resina epoxi (PS/epoxi) que presentan una cinética de reticulación más bien rápida, pero cuya reacción es incompleta (no total) a temperatura ambiente. Estos sistemas tienen una tasa de extracción elevada que lleva a una rigidificación de la masilla cuando se pone a una temperatura adecuada.

El principal inconveniente de estas masillas es la necesidad de un acuerdo entre un tiempo de gelificación suficientemente largo para la seguridad de utilización durante la aplicación, y una cinética de reticulación que sea la más rápida posible para el endurecimiento de la masilla y su manipulación.

También, ha visto la luz el concepto de las masillas de curado sellador a petición (*Sealant Cure On Demand*) (SCOD) con activación controlada. Estas masillas presentan un tiempo de utilización y de aplicación tan largo como sea posible y una cinética de adherencia rápida una vez que se ha activado la reticulación.

La patente EP 1 478 703 describe un procedimiento de revestimiento de un sustrato por aplicación de un material de estanqueidad capaz de reticularse a petición. El material utilizado puede ser a base de polisulfuro con -SH terminal conjuntamente con un agente de reticulación tal como un acrilato, un isocianato o una resina epoxi, conteniendo dicho material todavía no endurecido un catalizador latente que se forma y/o se libera en forma activa bajo la acción de una energía exterior, tal como el calentamiento o una irradiación electromagnética, y por el cual se desencadena y/o se acelera la reacción entre el polisulfuro y el endurecedor. Esta reacción lleva al endurecimiento del material de estanqueidad. El catalizador latente utilizado es una amina encapsulada en una envoltura de polímero. Se observa sin embargo que este sistema no permite un bloqueo completo de la reacción entre el polisulfuro y el agente de reticulación. Se observa una latencia de la reacción, lo que significa que la reacción se produce, pero de forma muy ralentizada. El catalizador latente conserva su primera función, a saber, que se trata de un acelerador de la reacción; su papel no es impedir la reacción entre el polisulfuro y el endurecedor. También, y en la medida en que la reacción entre el polisulfuro y el agente de reticulación no está totalmente bloqueada, los sistemas SCOD de la patente EP 1 478 703 son necesariamente sistemas "bicomponentes". Además, la utilización de un catalizador latente en forma de cápsulas presenta numerosos inconvenientes, a saber, que:

- las cápsulas de catalizador latente pueden ser destruidas a lo largo de la etapa de mezclado, y pueden llevar a una pérdida de estabilidad precoz de la masilla,

- la reacción de reticulación es heterogénea por efecto de la concentración del catalizador latente, la dispersión de las cápsulas es más difícil que en el caso de un catalizador líquido, lo que lleva a un deterioro de las propiedades finales de la masilla, y más particularmente de las propiedades mecánicas y de la adhesión,
- 5
- la estabilidad de las cápsulas de catalizador es limitada en el tiempo a consecuencia de fenómenos de difusión,
  - el tamaño de las cápsulas, incluso minimizado, no se adapta a ciertas aplicaciones como por ejemplo la interposición entre chapas metálicas, debiendo ser entonces muy fino el espesor de la masilla, del orden de 100 a 200  $\mu\text{m}$ .

10 La presente invención intenta superar estos inconvenientes poniendo a punto composiciones líquidas de estanqueidad en las cuales la reacción entre la matriz y el endurecedor sería bloqueada de manera eficaz haciendo inaccesible la función reactiva del endurecedor, y esto independientemente de la presencia o no de un catalizador. Este concepto permite la preparación de un sistema de masilla "mono-componente" estable en el tiempo a temperatura ambiente, y en consecuencia estable en el almacenamiento. Este sistema es reticulable a petición y de forma irreversible y rápida gracias al aporte de una energía exterior (térmica, fotoquímica...). Por esto, la estrategia de bloqueo de la reticulación según la invención, por bloqueo químico de la función reactiva del agente de reticulación, lleva a un bloqueo superiormente eficaz de las masillas de la invención con respecto a las masillas de la patente EP 1 478 703.

15 Las composiciones líquidas de estanqueidad de la invención permiten también la utilización de endurecedores muy reactivos frente al polisulfuro, sin riesgo de alteración de la estabilidad del sistema mono-componente.

20 Después del endurecimiento, las composiciones de la invención conducen a masillas reticuladas que presentan excelentes propiedades mecánicas y químicas:

- una resistencia a la rotura por tracción de al menos 1 MPa,
  - un alargamiento a la rotura de al menos 100 %,
- 25
- una buena adherencia a baja temperatura ( $\sim -53\text{ }^\circ\text{C}$ ), y
  - una buena resistencia química al combustible de aviación.

Por todas estas razones, las composiciones de la invención responden de manera mucho más satisfactoria al concepto SCOD tal como se define realmente, que las soluciones hasta ahora descritas en la técnica anterior (un esquema del principio de un sistema SCOD ideal se representa en la Figura 1).

30 Así, la invención tiene como primer objetivo una composición líquida de estanqueidad que comprende al menos:

- (i) un polisulfuro con grupo terminal -SH,
  - (ii) un agente de reticulación seleccionado entre los compuestos etilénicamente insaturados o acetilénicamente insaturados, estando dichas funciones etilénicas insaturadas o acetilénicas insaturadas, bloqueadas químicamente por un agente bloqueante, mediante la reacción de Diels-Alder,
- 35
- (iii) eventualmente un catalizador.

El agente bloqueante sirve para proteger la función etilénica insaturada o acetilénica insaturada del agente de reticulación. Se elimina posteriormente bajo el efecto de una energía exterior que provoca la liberación de la función etilénica insaturada o acetilénica insaturada, y que lleva al desencadenamiento de la reacción entre el polisulfuro y el agente de reticulación y por lo tanto al endurecimiento de la masa.

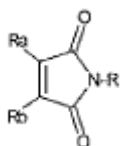
40 El polisulfuro de la invención tiene con preferencia una funcionalidad  $-\text{SH} \geq 2$ . Dicho polisulfuro puede presentar una masa molecular media comprendida entre 1000 y 6500  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y con preferencia entre 2000 y 3500  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Su viscosidad puede estar comprendida entre 1 y 150 Pa.s, y con preferencia entre 10 y 50 Pa.s. La Tg del polisulfuro puede estar comprendida entre  $-55$  y  $-65\text{ }^\circ\text{C}$ .

45 De manera ventajosa, el agente de reticulación de la invención presenta una funcionalidad  $f \geq 2$ , y con preferencia  $2 \leq f \leq 4$ . El agente de reticulación puede ser un compuesto o una mezcla de varios compuestos portadores de una función alílica, una función maleimida, o una función etilénicamente insaturada o acetilénicamente insaturada portadora de un grupo electroattractor en alfa de este doble o de este triple enlace, pudiendo ser dicha función una función aldehído, cetona, éster, hemi-éster, amida, hemi-amida, éster-amida, nitrilo o imida  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturada. Los agentes de reticulación más preferidos son las maleimidadas, los hemi-ésteres y las éster-amidas.

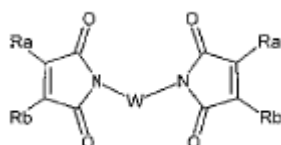
La relación estequiométrica entre la función etilénica del endurecedor y el grupo -SH del polisulfuro puede variar de 1 a 1,4.

Según un modo de realización particularmente ventajoso, el agente de reticulación es un compuesto o una mezcla de varios compuestos imidas  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados seleccionados entre los compuestos mono-maleimidas, bis-maleimidas o tris-maleimidas de las fórmulas:

5



o



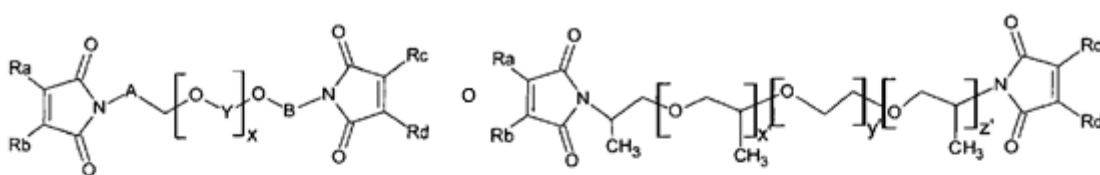
en las cuales:

- 10
- R se selecciona entre las cadenas alquilo lineales o ramificadas de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,
  - R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub>, R<sub>e</sub> y R<sub>f</sub>, idénticos o diferentes, se seleccionan entre H o las cadenas alquilo lineales o ramificadas de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, y
  - W es un elemento poliéter, politioéter, poliéster, poliamida, o polisulfuro.

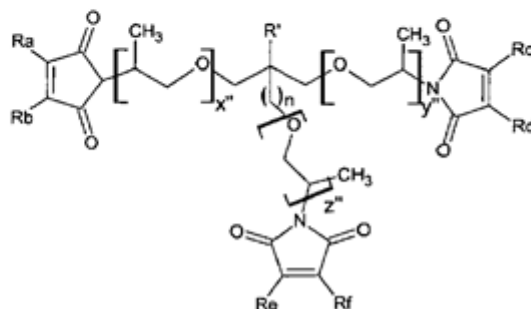
Por definición, un polisulfuro es un polímero que comprende al menos un enlace S-S en su cadena.

- 15
- El elemento W puede ser una cadena alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> que comprende uno o más heteroátomos seleccionados entre O, S o N.

En el caso en que W es un elemento poliéter, se trata con preferencia de un elemento polietilenglicol (PEG), de un elemento polipropilenglicol (PPG), o de un elemento mixto PEG/PPG. El agente de reticulación se selecciona entonces preferiblemente entre los compuestos de las fórmulas:



o



20

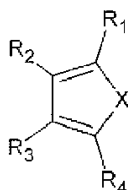
en las que:

## ES 2 570 702 T3

- $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e$  y  $R_f$ , idénticos o diferentes, se seleccionan entre H o las cadenas alquilo lineales o ramificadas de  $C_1-C_{30}$ ,
  - A y B, idénticos o diferentes, son cadenas alquilo lineales o ramificadas de  $C_1-C_{30}$ , que pueden comprender en su cadena uno o más heteroátomos seleccionados entre O, S o N,
- 5
- Y se selecciona entre  $-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ , y  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,
  - x, x', x'', y, y', y'', z, z'' y z'', idénticos o diferentes, varían de 0 a 70, con preferencia de 1 a 40, y todavía más preferiblemente de 1 a 12,
  - las sumas  $x + y + z$ ,  $x' + y' + z'$  y  $x'' + y'' + z''$  son estrictamente superiores a 1, y con preferencia están comprendidas entre 1 y 15,
- 10
- n varía entre 0 y 6, y con preferencia  $n = 0$  o 1,
  - R' es H o un radical alquilo de  $C_1-C_6$ , y con preferencia R' es H,  $CH_3$  o  $C_2H_5$ ,

y en la que el enlace etilénico del ciclo mono-maleimida o los enlaces etilénicos de los ciclos bis-maleimidados o tris-maleimidados son bloqueados mediante la reacción de Diels-Alder con dicho agente bloqueante.

- 15
- En el caso en que W es un elemento politioéter o polisulfuro, este último puede ser una cadena alquilo de  $C_1-C_{30}$  que comprende uno o más heteroátomos O uno o más heteroátomos S. Se trata con preferencia de un elemento de la fórmula:
- $-CH_2-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-CH_2-$ , o
  - $-CH_2-CH_2-CH_2-S-[CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-S-S]_n-CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-CH_2-$ , en la que n' varía de 0 a 7.
- 20
- El agente bloqueante puede ser un dieno que comprende al menos un núcleo pentacíclico, y con preferencia un dieno que responde a la fórmula siguiente:



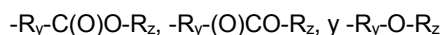
en la que:

- 25
- $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$ , idénticos o diferentes, se seleccionan entre H o las cadenas alquilo de  $C_1-C_{12}$  eventualmente funcionalizadas por al menos una función éster, éter, cetona o amida,
  - X =  $CH_2$ , O, S, o  $N-R_x$  en el que  $R_x$  se selecciona entre las cadenas alquilo lineales o ramificadas de  $C_1-C_{30}$ .

Según un modo de realización ventajoso, X = O.

Según otro modo de realización ventajoso:

- 30
- el radical  $R_1$  y eventualmente el radical  $R_4$  son cadenas alquilo de  $C_1-C_{12}$  idénticas, eventualmente funcionalizadas por al menos una función éster, éter, cetona o amida, y con preferencia seleccionadas entre los grupos siguientes:

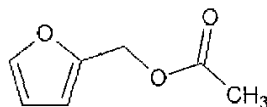


en los cuales:

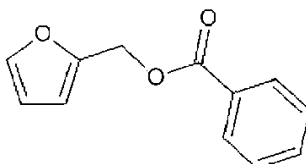
- $R_y$  es una cadena alquilo lineal o ramificada de  $C_1-C_8$ , con preferencia de  $C_1-C_4$ , y aún más preferiblemente de  $C_1-C_2$ ,
- 35
- $R_z$  es una cadena alquilo lineal, ramificada o cíclica de  $C_1-C_{12}$ , con preferencia de  $C_1-C_6$ , y aún más preferiblemente una cadena alquilo lineal de  $C_1-C_2$ , o un grupo arilo, y con preferencia un grupo fenilo,
  - los radicales  $R_2, R_3$ , y eventualmente  $R_4$  si no es una cadena alquilo de  $C_1-C_{12}$  tal como se ha mencionado anteriormente, son átomos de hidrógeno.

Los agentes bloqueantes más preferidos se seleccionan entre:

- el acetato de furfuro de la fórmula:

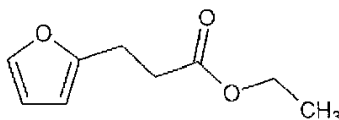


- el bencil-furfuro de la fórmula:

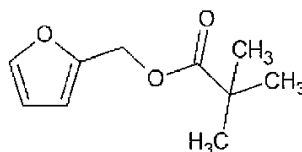


5

- el 3-(2-furil)propanoato de etilo de la fórmula:

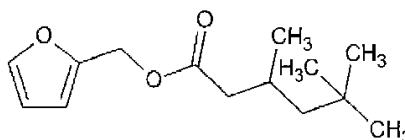


- el pivalato de furan-2-ilmetilo de la fórmula:

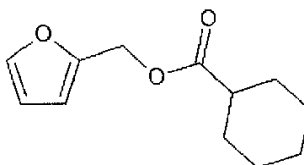


10

- el furan-2-ilmetil-3,5,5-trimetilhexanoato de la fórmula:



- el furan-2-ilmetilciclohexanocarboxilato de la fórmula:



El catalizador utilizado se selecciona con preferencia entre:

- 15
- las aminas terciarias tales como el 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO o TEDA), el 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU), el 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-eno (DBN), la N,N,N',N'',N'''-pentametil dietil triamina (PMDETA), la N-metil-N'-(dimetilaminoetil)piperazina, la N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA), la N,N',N''-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina, o el bis(2-(dimetilamino)etil)éter (BDMAEE),
- 20
- la guanidina y sus derivados, tales como la difenil-guanidina, la tetrametil-guanidina, o la di-o-tolil-guanidina,
  - la morfolina y sus derivados, tales como la N-metil-morfolina (NMM), la N-etil-morfolina (NEM), la dimorfolinodietiléter (DMDEE), o el óxido de N-metilmorfolina (NMMO),
  - los ácidos de Lewis, tales como FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>, y
  - las sales de estaño tales como el dibutil-dilaurato de estaño (DBTL), o el dioctil-dilaurato de estaño (DOTL).

Los catalizadores más preferidos son las aminas terciarias, y más particularmente el 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO o TEDA) y el 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU).

La cantidad de catalizador utilizada varía de 0 a 10 partes en peso para 100 partes de polímero polisulfuro, y con preferencia de 0,5 a 5 partes.

5 Otro objetivo de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición líquida de estanqueidad según la invención, a saber, una masilla mono-componente "lista para usar", que comprende al menos las etapas siguientes:

10 i) la síntesis del agente de reticulación tal como se define en la invención, bloqueado químicamente mediante la reacción de Diels-Alder con un agente bloqueante tal como se ha definido anteriormente, eventualmente en presencia de un catalizador, y después

15 ii) la mezcla del agente de reticulación bloqueado químicamente obtenido a partir de la etapa i) con un polímero polisulfuro líquido con grupo terminal -SH, eventualmente en presencia de un catalizador, debiendo ser controlada la temperatura de mezcla para no sobrepasar la temperatura de desbloqueo del agente de reticulación (eventualmente es necesario enfriamiento), debiendo ser esta temperatura inferior a 65 °C, y con preferencia debiendo estar comprendida entre 20 y 40 °C.

La etapa ii) de la mezcla se puede realizar por vía mecánica con ayuda de un mezclador, como por ejemplo un mezclador de paletas (mariposa o dentado) tipo Dispermat<sup>®</sup>, o un mezclador planetario (mezclador que comprende una paleta y uno o más dispersores).

20 La composición líquida de estanqueidad o masilla "lista para usar" así preparada se acondiciona a continuación en un bote o en un cartucho.

25 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de revestimiento para unir o soldar piezas y/o accesorios de estanqueidad o llenar los espacios huecos o los vacíos intermedios, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de aplicación de una composición líquida de estanqueidad según la invención sobre un sustrato (de aluminio, acero, vidrio, composites...), seguido de una etapa de desprotección del agente de reticulación bloqueado químicamente por un agente bloqueante bajo el efecto de una energía exterior, lo que lleva al desencadenamiento de la reacción entre el polisulfuro y el agente de reticulación, y por lo tanto al endurecimiento de la masa del material de estanqueidad.

La energía exterior necesaria para el desbloqueo del agente de reticulación puede ser una energía térmica aportada:

- 30
- bien por conducción: calentamiento por contacto directo, por efecto joule a través de una resistencia eléctrica, o por inducción,
  - bien por convección: aporte de aire caliente, por ejemplo, con ayuda de una pistola de aire caliente de tipo Leister<sup>®</sup>,
  - bien por irradiación: mediante lámpara de infrarrojos, mediante impulsos de alta frecuencia tales como las microondas, las ultra altas frecuencias (UFH), o los ultrasonidos,

35 Según un modo de realización ventajoso, el agente de reticulación bloqueado químicamente por un agente bloqueante se desprotege por calentamiento a una temperatura situada en el intervalo que va de 60 a 120 °C, y con preferencia de 70 a 100 °C. Con preferencia, el agente de reticulación bloqueado químicamente por un agente bloqueante se somete a la acción del calor durante un período que varía de 15 minutos a 2 horas.

40 El procedimiento de revestimiento de la invención puede comprender también, después de la etapa de desprotección del agente de reticulación, una etapa de endurecimiento de la masa del material de estanqueidad. Esta etapa de endurecimiento se lleva a cabo con preferencia a una temperatura que varía de 18 a 35 °C, durante un período que varía de 1 a 3 días.

45 Otro objetivo de la invención se refiere a un material de estanqueidad endurecido que resulta del endurecimiento de una composición líquida de estanqueidad según la invención, y que presenta, después del endurecimiento completo, una resistencia a la rotura con tracción según la norma ISO 37 de al menos 1 MPa, un alargamiento a la rotura con tracción según la norma ISO 37 de al menos 100 %, y una dureza según la norma ISO 7619 de al menos 40 shA.

50 Finalmente, un último objetivo de la presente invención se refiere a la utilización de una composición líquida de estanqueidad según la invención para la construcción y/o el mantenimiento de vehículos aéreos o espaciales, de automóviles, vehículos sobre raíles, navíos, máquinas, aparatos y muebles, y más particularmente para la soldadura y/o la protección contra la corrosión de vehículos aéreos o espaciales, automóviles, vehículos sobre raíles, navíos, máquinas, aparatos y muebles.

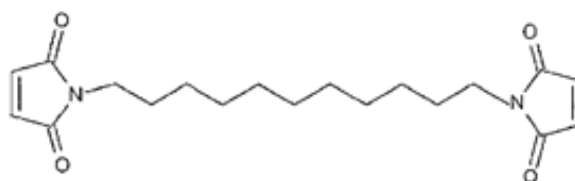
Además de las disposiciones que preceden, la invención comprende también otras disposiciones que se desprenderán del complemento de la descripción que sigue, que se refiere a ejemplos que ponen en evidencia las propiedades ventajosas de las composiciones de la invención, así como a la Figura 1 adjunta que representa un esquema del principio de un sistema SCOD ideal.

5 **Parte experimental:**

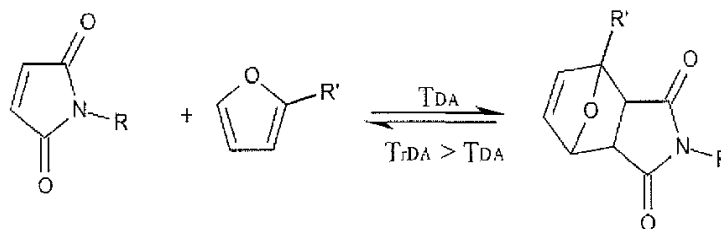
Ejemplo 1:

Este ejemplo estudia la preparación de un agente de reticulación cuya función maleimida se bloquea mediante la reacción de Diels-Alder (DA), así como las condiciones de desbloqueo, y más precisamente la temperatura de la reacción retro Diels-Alder (r-DA).

10 El estudio del bloqueo y desbloqueo químico de la función maleimida se realiza sobre un compuesto modelo bifuncional, con varios agentes bloqueantes, a saber, derivados de furano de diferentes orígenes. La determinación de las temperaturas de las reacciones de DA y r-DA se realiza gracias a un seguimiento por RMN de la maleimida bloqueada, por aumento progresivo de la temperatura.



15 Compuesto de maleimida modelo utilizado

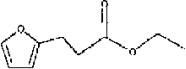


Bloqueo químico de la función maleimida con derivados del furano:  
reacción termo-reversible (Diels-Alder/retro-DA)

Tabla 1:

	Temperatura de DA/rDA (°C)			
	Diastereoisómero 1		Diastereoisómero 2	
	DA	rDA	DA	rDA
	40	75	40	95
	40	65	40	95
	40	75	40	95
	40	75	40	95
	40	65	40	95



	Temperatura de DA/rDA (°C)			
	Diastereoisómero 1		Diastereoisómero 2	
	DA	rDA	DA	rDA
	40	75	40	95

- De forma sorprendente, los derivados del furano permiten el bloqueo de la función maleimida a “baja temperatura”, siendo las temperaturas de DA de 40 °C (pudiendo ser estas temperaturas llevadas de nuevo a temperatura ambiente, aumentando la duración de la reacción de 4 horas a 4 días). Del mismo modo, las temperaturas de r-DA se sitúan entre 65 y 95 °C, permitiendo así considerar un desbloqueo a “temperatura moderada”, y en consecuencia compatible con la aplicación final prevista y la activación térmica considerada.

Ejemplo 2:

- Este ejemplo estudia la preparación de una masilla de polisulfuro por reticulación de un polímero de polisulfuro (PS) líquido con una bismaleimida. Se ensayan en paralelo dos bismaleimidias líquidas que tienen una cadena principal tipo PPG: una sintetizada a partir de PPG 230 (Jeffamina D230, Huntsman) y la otra a partir de PPG 400 (Jeffamina D400, Huntsman). La reactividad de estos sistemas se estudia comparativamente sobre las bismaleimidias en estado bloqueado y no bloqueado. En el caso de la bismaleimida bloqueada, el desbloqueo del agente de reticulación bismaleimida, y por lo tanto la activación de la reticulación, se hace por calentamiento en estufa.

Previamente, se preparan los agentes de reticulación bismaleimidias bloqueadas.

- En un primer tiempo, se sintetizan las bismaleimidias líquidas, después se purifican y se caracterizan por RMN.

En un segundo tiempo, se bloquean estas bismaleimidias mediante reacción de Diels-Alder, con un agente bloqueante derivado del furano, el acetato de furfurilo. Un control mediante RMN permite la verificación del bloqueo efectivo de los dobles enlaces de las bismaleimidias.

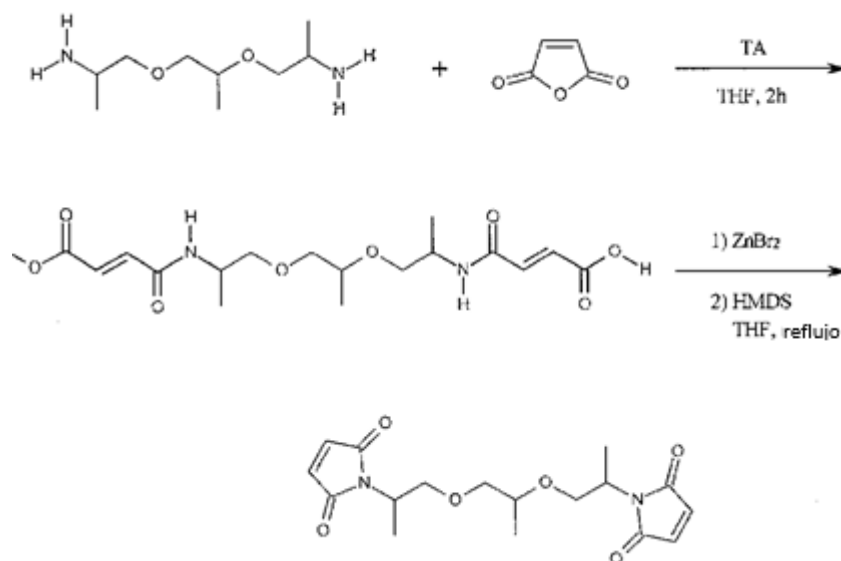
Los modos operatorios utilizados se detallan a continuación.

- Modo operatorio de las síntesis de las bismaleimidias a base de diaminas PPG:

Se disuelve el anhídrido maleico (2,1 equivalentes) en THF (2 mL/g de anhídrido), en un matraz de tres bocas. Con ayuda de un embudo de adición, se añade gota a gota la diamina (1 equivalente) disuelta en tetrahidrofurano (THF) (2 mL/g de diamina). Se deja reaccionar la mezcla durante 2 horas a temperatura ambiente.

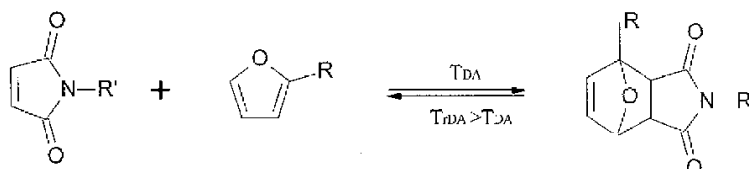
- A continuación, se pone el conjunto bajo nitrógeno durante un período de 10 minutos, después se añade ZnBr<sub>2</sub> (2,3 equivalentes) bajo corriente de nitrógeno. Una vez que el sólido se ha disuelto totalmente, se calienta la mezcla a 40 °C, y después se añade gota a gota una solución de bis(trimetilsilil)amina (HMDS) disuelta en THF (1 mL/mL de HMDS) mediante un embudo de adición. Se calienta la mezcla a 70 °C durante un período de 3 horas. Se obtiene un líquido marrón viscoso.

- Se extrae a continuación el líquido viscoso mediante una extracción líquido/líquido con agua y cloroformo (relación 1/3). La operación se realiza tres veces, con el fin de eliminar cualquier traza de agua debida a la ciclación (2ª etapa). Después de haber secado la fase orgánica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se evapora el disolvente. Finalmente, el producto obtenido se disuelve en tolueno (3 mL/g de producto), después se calienta a 100 °C durante una noche, para obtener exclusivamente la maleimida.



Bloqueo de las maleimidias por la reacción de Diels-Alder:

- 5 En un matraz de una boca, se introduce la bismaleimida a bloquear. Se puede añadir disolvente (THF o DCM 1 mL/g de producto) si el producto es demasiado viscoso. Una vez que se ha disuelto el producto, se añade el agente bloqueante en cantidad estequiométrica, y después se deja reaccionar la mezcla durante 3 a 4 días a temperatura ambiente, o 4 horas a 40 °C. Se obtienen dos diastereoisómeros (endo y exo), puestos en evidencia mediante control por RMN.



- 10 La bismaleimida PPG 230 bloqueada por acetato de furfurilo se analiza por RMN:

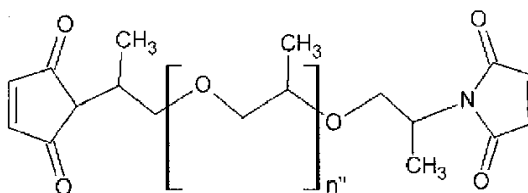
$\delta_H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ): 6,61-6,51 (d, 2H, H-8'), 6,43-6,31 (m, 2H, H-8), 5,3 (d, 1H, H-7 exo) y 5,25 (d, 1H, H-7 endo), 4,87-4,57 (dd, 2H, H-9 exo) y 4,97-4,37 (dd, 2H, H-9 endo), 4,46-4,26 (s, 2H, H-1), 3,96- 3,17 (m, 10H, H-3, H-5, H-4), 2,99-2,82 (dm, 2H, H-6' exo/endo, H-6 exo/endo), 2,14 (s, 3H, H-10 exo) y 2,11 (s, 3H, H-10 endo), 1,31-0,97 (m, 12H, H-2 y H-11).

- 15 La bismaleimida PPG 400 bloqueada por acetato de furfurilo se analiza por RMN:

$\delta_H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ): 6,54-6,52 (d, 2H, H-8'), 6,40-6,33 (m, 2H, H-8), 5,27 (d, 1H, H-7 exo) y 5,24 (s, 1H, H-7 endo), 4,84-4,55 (dd, 2H, H-9 exo) y 4,95-4,36 (dd, 2H, H-9 endo), 4,37-4,27 (s, 2H, H-1), 3,91- 3,26 (m, 20H, H-3, H-5, H-4), 2,92-2,79 (dm, 2H, H-6' exo/endo, H-6 exo/endo), 2,10 (s, 3H, H-10 exo) y 2,08 (s, 3H, H-10 endo), 1,29-1,01 (m, 22H, H-2 y H-11).

- 20 Las composiciones líquidas de estanqueidad se preparan a continuación a partir de:

- un polímero polisulfuro líquido, el Tioplast<sup>®</sup> G21 (Akzo Nobel),
- un agente de reticulación, incorporado al polisulfuro en estado no bloqueado o bloqueado (por el acetato de furfurilo), seleccionado entre las 2 bismaleimidias (BM) sintetizadas precedentemente, de la fórmula siguiente:



en la que  $n'' = 2$  (BM PPG 230) o  $n'' = 5-6$  (BM PPG 400),

- eventualmente un catalizador: el 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO 33-LV<sup>®</sup>, Air Products).

5 Las cantidades de polisulfuro y de agente de reticulación a mezclar respetan la estequiometría de 1,1 entre las funciones etilénicas de la bismaleimida y las funciones tiol del polisulfuro. El catalizador, si se utiliza, se añade a nivel de 3 partes (partes por ciento de polisulfuro). El conjunto de los constituyentes se mezcla manualmente o mecánicamente con ayuda de un mezclador/dispersor de paletas tipo Dispermat<sup>®</sup>.

10 El tiempo de gelificación, que caracteriza el tiempo de ajuste inicial de la masilla (inicio de formación de la red tridimensional de reticulación), y por lo tanto el fin del periodo de seguridad de utilización de la masilla, se determina mediante un ensayo sencillo de mesa de laboratorio. El ensayo se realiza en una copa de aluminio, sobre la base de 20 g de polisulfuro. La medida comienza desde que el polisulfuro y el agente de reticulación se ponen en contacto (inicio de la etapa de mezclado). El aumento de viscosidad del sistema se evalúa cualitativamente removiendo la mezcla con la espátula, hasta alcanzar el "tiempo de gelificación" o "tiempo de hilo", es decir el momento en que el sistema comienza a ser elástico y se pone a "formar hilos" cuando se intenta retirar la espátula.

15

Tabla 2:

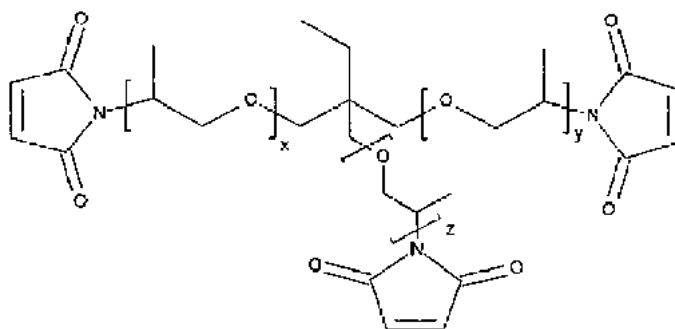
Agente de reticulación utilizado	Catalizador	Temperatura (en °C)	Tiempo de gelificación
BM /PPG 230	DABCO	TA	~ 5 min
	-	TA	2 h 20 min
BM /PPG 230 BLQ	DABCO	TA	sin formación de gel al cabo de 11 días
	DABCO	100 °C	1 h 15 min
BM /PPG 400	DABCO	TA	8 min
BM /PPG 400 BLQ	DABCO	TA	sin formación de gel al cabo de 7 días
	DABCO	100 °C	1 h 35 min

TA = Temperatura ambiente

20 Los resultados de la Tabla 2 muestran la fuerte reactividad de las bismaleimidias sobre el polisulfuro a temperatura ambiente (tiempo de gelificación corto, < 10 min en presencia de catalizador), y la muy grande estabilidad de estos mismos sistemas con las bismaleimidias bloqueadas. Se observa así la eficacia de un bloqueo químico de un sistema polisulfuro/bismaleimida muy reactivo, para obtener un tiempo de aplicación de la masilla muy largo (al menos 7 días de estabilidad). Además, estas masillas mono-componentes denominadas "listas para usar" son estables durante el almacenamiento.

25 El llevar a temperatura adecuada estos sistemas con las bismaleimidias bloqueadas (a 100 °C en estufa) permite desencadenar la reacción (tiempo de gelificación de 1 h 15 min-1 h 35 min).

Se ha preparado también un compuesto de maleimida bloqueada trifuncional que responde a la fórmula siguiente:



$$x + y + z = 5-6$$

Modo operatorio de síntesis del compuesto tris-maleimida:

- 5 Se disuelve el anhídrido maleico (3,1 equivalentes) en THF (2 mL/g de anhídrido), en un matraz de tres bocas. Después con ayuda de un embudo de adición, se añade gota a gota la triamina Jeffamina<sup>®</sup> T-403 de Huntsman (1 equivalente) disuelta en THF (2 mL/g de diamina). Se deja reaccionar la mezcla durante 2 horas a temperatura ambiente.

- 10 A continuación, se pone el conjunto bajo nitrógeno durante 10 minutos, después se añade ZnBr<sub>2</sub> (3,6 equivalentes) bajo corriente de nitrógeno. Una vez que el sólido se ha disuelto totalmente, se calienta la mezcla a 40 °C, y después se añade una solución de HMDS (3,9 equivalentes) disuelta en THF (1 mL/mL de HMDS) gota a gota mediante un embudo de adición. Finalmente, se calienta la mezcla a 70 °C durante 3 horas. Se obtiene un líquido marrón viscoso.

- 15 Se extrae a continuación el líquido viscoso mediante una extracción líquido/líquido con agua y cloroformo (1/3 respectivamente), la operación se repite tres veces, con el fin de eliminar cualquier traza de agua debida a la ciclación (2ª etapa). Después de haber secado la fase orgánica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se evapora el disolvente. A continuación, el producto obtenido se disuelve en tolueno (3 mL/g de producto), después se calienta a 100 °C durante dos días, para obtener exclusivamente la maleimida.

El bloqueo de este agente de reticulación tris-maleimida se realiza mediante la reacción de Diels-Alder, según el mismo modo operatorio que el descrito anteriormente para las bismaleimidias.

Después, se prepara una masilla a partir de:

- 20
- un polímero polisulfuro líquido, el Tioplast<sup>®</sup> G21 (Akzo Nobel),
  - un agente de reticulación, incorporado al polisulfuro, compuesto de una mezcla de la bismaleimida (BM PPG 230) y de la tris-maleimida que responde a la fórmula anterior, bloqueadas las dos por el acetato de furfurilo, en proporciones tales que la funcionalidad de maleimida media sea de 2,6, y
  - eventualmente un catalizador: el 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO 33-LV<sup>®</sup>, Air Products).

- 25 La masilla se caracteriza a continuación de manera estándar, después de 14 días a temperatura ambiente, una vez que se ha realizado el desbloqueo por temperatura realizado mediante la puesta en estufa a una temperatura de 100 °C durante un periodo de 1 h 30 min:

- 30
- Resistencia a la rotura (ISO 37): 1,2 MPa;
  - Alargamiento a la rotura (ISO 37): 143 %;
  - Dureza (ISO 7619): 46 shA
  - Tg (determinada por DSC) = - 51 °C
  - Adhesión en cizallamiento simple (sobre probeta de aluminio, superficie encolada 25\*25 mm, espesor de la masilla 200 µm): 1,2 MPa, facies de rotura 100 % cohesiva (rotura en el material).

Contraejemplo:

- 35 Las composiciones evaluadas en el contraejemplo son representativas de los conocimientos actuales descritos en la patente EP 1 478 703. Se trata de sistemas reactivos de polisulfuro/resina epoxi o polisulfuro/acrilato, con un catalizador "latente", a saber, una amina terciaria encapsulada.

## ES 2 570 702 T3

El sistema polisulfuro/resina epoxi es un sistema Tioplast® G21 (Akzo Nobel)/resina epoxi Novolac DEN 431 (Dow Chemical), funcionalidad 2,8 y EEW (peso equivalente de epóxido) = 175 g/mol.

El sistema polisulfuro/acrilato es un sistema Tioplast® G21 (Akzo Nobel)/SR 454 (Sartomer): triacrilato (TMPEOTA, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado).

5 El catalizador amina encapsulado ha sido preparado en forma de micropartículas a base:

- de sílice porosa,
- de amina terciaria: Polycat® SA2/LE (Air Products) - DBU retardada, y
- de cera vegetal (punto de fusión ~ 75 °C).

10 En un primer tiempo, la amina en forma líquida es adsorbida sobre la sílice. Después, las partículas de sílice que contienen la amina son bañadas con cera en lecho de aire fluidizado (vaporización de la cera fundida).

Las fórmulas que corresponden a los sistemas evaluados se dan en la Tabla 3 que sigue:

Tabla 3:

	PS/resina epoxi	PS/acrilato
Tioplast® G 21	100	100
DEN 431	x	
SR 454		x
Catalizador DBU (en forma encapsulada o libre), cantidad activa	1,5	1,5

x: La cantidad de resina epoxi o de acrilato añadida al polímero polisulfuro se calcula de manera que se respete la relación estequiométrica epoxi o acrilato/-SH = 1,1.

15

En los dos casos, los sistemas se preparan mezclando manualmente el polisulfuro, el agente de reticulación (resina epoxi o acrilato), y el catalizador amina (líquido en su forma libre o bien encapsulado en su forma latente). El mezclado manual permite una mezcla "suave" de los constituyentes, y evita así cualquier deterioro de las micropartículas de catalizador que podría generar una activación precoz del sistema reactivo.

20 Los dos sistemas representativos de la patente EP 1 478 703 se comparan con un sistema según la invención: PS/BM PPG 230 (bloqueado o no bloqueado) tal como el descrito en el ejemplo 2.

Los tiempos de gelificación (determinados a 23 °C) de estos diferentes sistemas se recapitulan en la Tabla 4 que sigue:

Tabla 4:

	Composición según la patente EP 1 478 703		Composición según la invención	
	PS /resina epoxi	PS /acrilato	PS /maleimida	
Catalizador libre	~ 11 min	< 1 min	Maleimida no bloqueada	~ 5 min
Catalizador "encapsulado"	6-7 días	24 h	Maleimida bloqueada	> 4 meses
Sin catalizador	< 45 días	7 días		

25

Estos resultados muestran la débil estabilidad de los sistemas con catalizador latente (amina encapsulada) en comparación con el sistema de bloqueo químico de la invención. La solución con bloqueo químico permite además mejorar el tiempo de almacenamiento, y permite proponer una masilla SCOD realmente mono-componente.

## REIVINDICACIONES

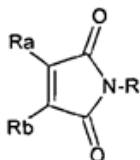
1. Composición líquida de estanqueidad caracterizada por que comprende al menos:

- (i) un polisulfuro con grupo terminal -SH,  
 (ii) un agente de reticulación seleccionado entre los compuestos etilénicamente insaturados o acetilénicamente insaturados, estando bloqueadas químicamente dichas funciones etilénicas insaturadas o acetilénicas insaturadas del agente de reticulación, mediante la reacción de Diels-Alder, por un agente bloqueante,  
 (iii) eventualmente un catalizador.

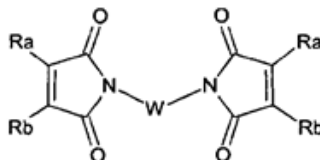
2. La composición según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho agente de reticulación presenta una funcionalidad  $f \geq 2$ , y con preferencia  $2 \leq f \leq 4$ .

3. La composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizada por que dicho agente de reticulación es un compuesto o una mezcla de varios compuestos portadores de una función alílica, una función maleimida, o una función etilénicamente insaturada o acetilénicamente insaturada portadora de un grupo electroattractor en alfa de este doble o de este triple enlace, pudiendo ser dicha función una función aldehído, cetona, éster, hemi-éster, amida, hemi-amida, éster-amida, nitrilo o imida  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturada.

4. La composición según la reivindicación 3, caracterizada por que dicho agente de reticulación es un compuesto o una mezcla de varios compuestos imidas  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados seleccionados entre los compuestos mono-maleimidados, bis-maleimidados o tris-maleimidados de las fórmulas:



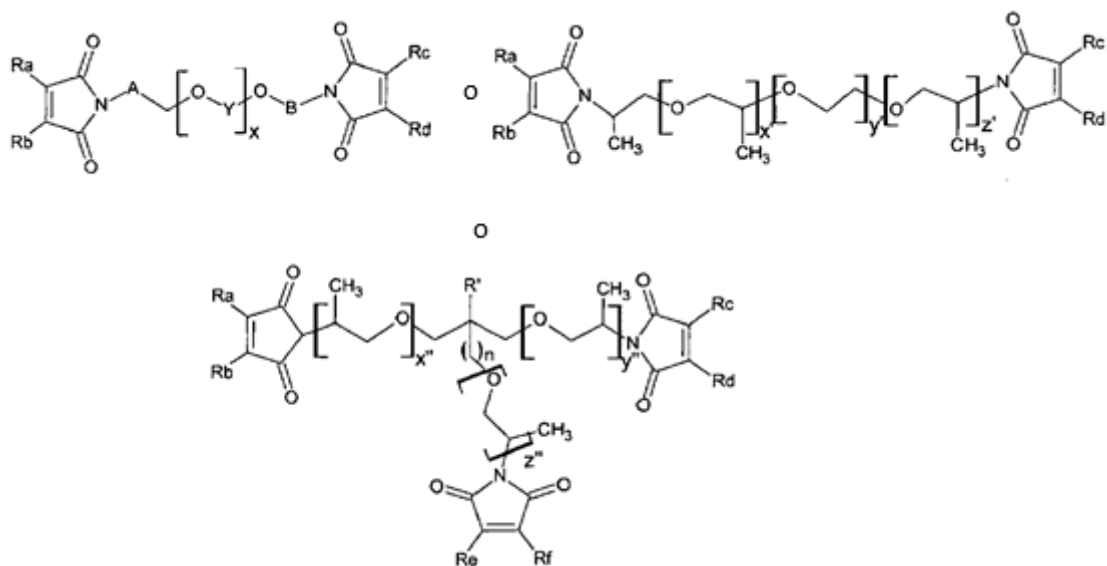
o



en las cuales:

- R se selecciona entre las cadenas alquilo lineales o ramificadas de  $C_1-C_{30}$ ,
- $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$ ,  $R_e$  y  $R_f$ , idénticos o diferentes, se seleccionan entre H o las cadenas alquilo lineales o ramificadas de  $C_1-C_{30}$ , y
- W es un elemento poliéter, polioéter, poliéster, poliamida, o polisulfuro.

5. La composición según la reivindicación 4, caracterizada por que dicho agente de reticulación es un compuesto mono-maleimida, bis-maleimida o tris-maleimida en el cual W es un elemento polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), o un elemento mixto PEG/PPG, y seleccionado entre los compuestos de las fórmulas:



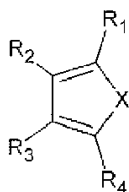
en las cuales:

- $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$ ,  $R_e$  y  $R_f$ , idénticos o diferentes, se seleccionan entre H o las cadenas alquilo lineales o ramificadas de  $C_1$ - $C_{30}$ ,
- 5 - A y B, idénticos o diferentes, son cadenas alquilo lineales o ramificadas de  $C_1$ - $C_{30}$ , que pueden comprender en su cadena uno o más heteroátomos seleccionados entre O, S o N,
- Y se selecciona entre  $-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ , y  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,
- $x$ ,  $x'$ ,  $x''$ ,  $y$ ,  $y'$ ,  $z$ ,  $z''$  y  $z'''$ , idénticos o diferentes, varían de 1 a 70, con preferencia de 1 a 40, y todavía más preferiblemente de 1 a 12,
- 10 - las sumas  $x + y + z$ ,  $x' + y' + z'$  y  $x'' + y'' + z''$  son estrictamente superiores a 1, y con preferencia comprendidas entre 1 y 15,
- $n$  varía de 0 a 6, y con preferencia  $n = 0$  o 1,
- $R'$  es H o un radical alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , y con preferencia  $R'$  es H,  $CH_3$  o  $C_2H_5$ ,

15 y en la que el enlace etilénico del ciclo mono-maleimida o los enlaces etilénicos de los ciclos bis-maleimidados o tris-maleimidados se bloquean por reacción de Diels-Alder con dicho agente bloqueante.

6. La composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicho agente bloqueante es un dieno que comprende al menos un núcleo pentacíclico.

7. La composición según la reivindicación 6, caracterizada por que dicho agente bloqueante es un dieno que responde a la fórmula siguiente:



20 en la que:

- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , idénticos o diferentes, se seleccionan entre H o las cadenas alquilo de  $C_1$ - $C_{12}$  eventualmente funcionalizadas por al menos una función éster, éter, cetona o amida,
- $X = CH_2$ , O, S, o  $N-R_x$  en el que  $R_x$  se selecciona entre las cadenas alquilo lineales o ramificadas de  $C_1$ - $C_{30}$ .

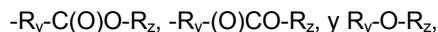
8. La composición según la reivindicación 7, en la que  $X = O$ .

9. La composición según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en la que:

- el radical  $R_1$  y eventualmente el radical  $R_4$  son cadenas alquilo de  $C_1$ - $C_{12}$  idénticas, eventualmente funcionalizadas por al menos una función éster, éter, cetona o amida,

5           ▪ los radicales  $R_2$ ,  $R_3$ , y eventualmente  $R_4$  si no es una cadena alquilo de  $C_1$ - $C_{12}$ , son átomos de hidrógeno.

10. La composición según la reivindicación 9, en la que el radical  $R_1$  y eventualmente el radical  $R_4$ , se seleccionan entre los grupos siguientes:



en los cuales:

- 10           -  $R_y$  es una cadena alquilo lineal o ramificada de  $C_1$ - $C_8$ , con preferencia de  $C_1$ - $C_4$ , y aún más preferiblemente de  $C_1$ - $C_2$ ,
- $R_z$  es una cadena alquilo lineal, ramificada o cíclica de  $C_1$ - $C_{12}$ , con preferencia de  $C_1$ - $C_6$ , y aún más preferiblemente una cadena alquilo lineal de  $C_1$ - $C_2$ , o un grupo arilo, y con preferencia un grupo fenilo.

15           11. La composición según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que dicho agente bloqueante se selecciona entre: el acetato de furfurilo, el bencil-furfurilo, el 3-(2-furil)propanoato de etilo, el pivalato de furan-2-ilmetilo, el furan-2-ilmetil-3,5,5-trimetilhexanoato, el furan-2-ilmetilciclohexanocarboxilato.

12. Procedimiento de preparación de una composición líquida de estanqueidad tal como la definida según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que comprende al menos las etapas siguientes:

- 20           i) la síntesis del agente de reticulación tal como el definido según una de las reivindicaciones 1 a 11, bloqueado químicamente por la reacción de Diels-Alder con un agente bloqueante tal como se ha definido según una de las reivindicaciones 1 a 11, eventualmente en presencia de un catalizador, y después
- ii) la mezcla del agente de reticulación bloqueado químicamente obtenido a partir de la etapa i) con un polímero polisulfuro líquido con grupo terminal  $-SH$ , eventualmente en presencia de un catalizador, debiendo ser controlada la temperatura de mezcla para que no sobrepase la temperatura de desbloqueo del agente de reticulación.
- 25

30           13. Procedimiento de revestimiento caracterizado por que comprende una etapa de aplicación de una composición tal como la definida según una de las reivindicaciones 1 a 11 sobre un sustrato, seguido de una etapa de desprotección del agente de reticulación bloqueado químicamente por un agente bloqueante bajo el efecto de una energía exterior, lo que lleva al desencadenamiento de la reacción entre el polisulfuro y el agente de reticulación, y por lo tanto al endurecimiento de la masa del material de estanqueidad.

14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el cual el agente de reticulación bloqueado químicamente por un agente bloqueante es desprotegido mediante la reacción retro Diels-Alder.

15. El procedimiento según la reivindicación 13 o la reivindicación 14, en el cual la energía exterior es aportada por conducción, por convección, o por irradiación.

35           16. El procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 15, en el cual el agente de reticulación bloqueado químicamente por un agente bloqueante es desprotegido por calentamiento a una temperatura situada en el intervalo que va de 60 a 120 °C, y con preferencia de 70 a 100 °C.

17. El procedimiento según la reivindicación 16, en el cual el agente de reticulación bloqueado químicamente por un agente bloqueante se somete a la acción del calor durante un período que va de 15 minutos a 2 horas.

40           18. El procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 17, en el cual, después de la etapa de desprotección del agente de reticulación, la masa de material de estanqueidad se somete a una etapa de endurecimiento.

19. El procedimiento según la reivindicación 18, en el cual la etapa de endurecimiento se lleva a cabo a una temperatura que va de 18 a 35 °C, durante un período que va de 1 a 3 días.

45           20. Material de estanqueidad endurecido caracterizado por que resulta del endurecimiento de una composición líquida de estanqueidad tal como la definida según una de las reivindicaciones 1 a 11, y por que presenta, después del endurecimiento completo, una resistencia a la rotura con tracción según la norma ISO 37 de al menos 1 MPa, un



alargamiento a la rotura con tracción según la norma ISO 37 de al menos 100 %, y una dureza según la norma ISO 7619 de al menos 40 shA.

5 21. Utilización de una composición líquida de estanqueidad tal como la definida según una de las reivindicaciones 1 a 11, para la construcción y/o el mantenimiento de vehículos aéreos o espaciales, automóviles, vehículos sobre raíles, navíos, máquinas, aparatos y muebles.

22. Utilización de una composición líquida de estanqueidad tal como la definida según la reivindicación 21, para la soldadura y/o la protección contra la corrosión de vehículos aéreos o espaciales, automóviles, vehículos sobre raíles, navíos, máquinas, aparatos y muebles.

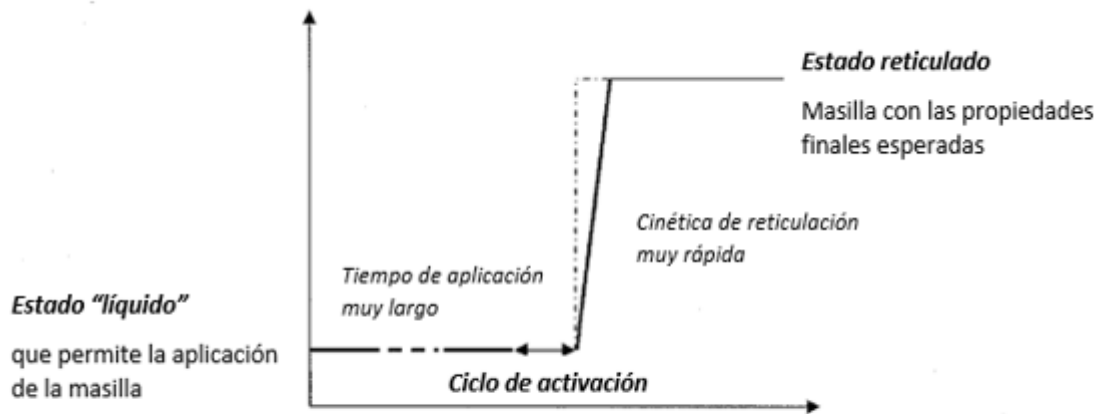


FIGURA única