

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 031**

51 Int. Cl.:

C09D 181/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2013** **PCT/EP2013/057353**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2013** **WO13153047**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2013** **E 13714666 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016** **EP 2836562**

54 Título: **Matrices y sellantes a base de polímeros con contenido en azufre con un fotoiniciador, procedimiento para el curado y para el revestimiento, así como su uso**

30 Prioridad:

12.04.2012 DE 102012205951

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

29.05.2017

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**KRALEV, MIROSLAV;
SIEVERS, BJÖRN;
BONS, PETER y
DIEZ, FRANCISCO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 614 031 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

Matrices y sellantes a base de polímeros con contenido en azufre con un fotoiniciador, procedimiento para el curado y para el revestimiento, así como su uso

- La invención se refiere a un procedimiento para el curado y a un procedimiento para el revestimiento de un sustrato con una mezcla B o bien sellante no curado, así como para la producción de un sellante curado. En este caso, pueden revestirse, en particular, sustratos metálicos o sustratos metálicos revestidos, pero también sustratos de otros grupos de materiales. Como elementos se entienden en este caso, en particular, elementos de construcción. Sellantes con una adición de un agente de curado y sellantes sirven en este caso también para el revestimiento de sustratos, para la unión y/o el pegado de elementos, así como para la sellado y/o el relleno de cavidades y/o espacios intermedios de elementos.
- En lo que sigue, el término "sellante" en el sentido de esta invención se emplea de modo que junto al sellante curado también comprende el término del sellante que se encuentra en fase de curado. El término "matriz" y la expresión "matriz A (no curada)" designan una mezcla que todavía no está combinada con un agente de curado. La expresión "mezcla B" designa una mezcla a base de una matriz A no curada y un agente de curado, el cual, después de la mezclado con un agente de curado, está preparada en calidad de matriz no curada o ya en calidad de sellante en fase de curado para su empleo - es decir, en particular, para el revestimiento de un sustrato - y a partir del comienzo del curado y después del curado con el agente de curado se designa como sellante. En lo que sigue, en el caso de las afirmaciones generalmente válidas se habla de manera simplificada sólo de matrices y sellantes, en lugar de diferenciar matrices de mezclas con el agente de curado y sellantes.
- Las mezclas B y los sellantes se emplean para los más diversos fines. Son particularmente de interés para la aeronáutica y astronáutica, pero también para todo aquello que, en virtud de una gran cantidad de matriz o bien de sellante, se tenga que prestar particular atención a un rápido curado tal como, p. ej., también el caso de vehículos terrestres y aeronaves. Sirven, en particular, para el sellado de elementos de construcción, para la unión, p. ej., de chapas con estructuras presentes tales como p. ej., segmentos de un avión y/o para la protección frente a la corrosión en puntos en donde p. ej., en la zona de taladros, deban subsanarse o eliminarse las capas protectoras contra la corrosión de los elementos metálicos. También pueden adoptar transitoriamente una función portante, p. ej., durante el transporte de estructuras que se encuentran en construcción que posteriormente son dotadas de elementos de unión portantes duraderos.
- Requisitos particulares se establecen a matrices y sellantes para la construcción y el mantenimiento de aeronaves y naves aeroespaciales: en este caso, tienen prioridad el sellado, p. ej., del depósito de combustible, la protección contra la corrosión, el alisamiento aerodinámico y el sellado del fuselaje de presión, la elasticidad a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, la resistencia frente a diferentes medios tales como, p. ej., el combustible, líquido hidráulico, agua de condensación y líquido anticongelante, así como un buen efecto de estanqueidad y adherencia sobre los más diversos sustratos.
- Hasta ahora, la construcción y el mantenimiento de aeronaves y naves aeroespaciales con un gran número de puntos de unión con sellantes son extraordinariamente complejos, dado que los sellantes hasta ahora empleados, en particular aquellos con un tiempo de tratamiento largo, requieren un tiempo muy largo para el curado completo.
- El inconveniente en el caso de los sellantes conocidos y procedimientos para su tratamiento y curado estriba en que en el caso de un tiempo de tratamiento a mantener dado puede incorporarse en el sellante demasiado poco catalizador como para acelerar en la medida deseada el curado. Esto conduce, en particular, en el caso de tiempos de tratamiento largos a que los sellantes, en virtud de sus tiempos de curado largos ligados a ellos, retardan fuertemente los procesos de trabajo. Sin embargo, un curado a fondo rápido es también necesario en el caso de sellantes con un tiempo de tratamiento largo.
- Los sellantes que curan más rápidamente empleados hoy en día, que contienen polímeros base terminados en mercapto, permiten un tiempo de tratamiento de sólo aproximadamente 10 ó 15 minutos, cuando en el caso del curado en el espacio de 60 minutos deban alcanzar una dureza Shore A de 30. Esta especificación sólo se alcanza con gran dificultad y en el caso de composiciones de sellantes particulares.
- En este caso, existe también el problema de que en el caso de los sellantes bicomponente y, preferiblemente, que curan a la temperatura ambiente, el tiempo hasta alcanzar el tiempo libre de pegajosidad y el tiempo de curado a fondo son considerablemente más largos que el tiempo de tratamiento - véase la Tabla 1. Los procedimientos de revestimiento convencionales están ligados, por lo tanto, a menudo, con tiempos de cadencia extraordinariamente largos en la producción - véase la Tabla 2.
- Como criterio para un determinado grado de curado puede utilizarse el tiempo hasta alcanzar un dureza Shore A de 30 definida según la norma ISO 7619. Además, el tiempo libre de pegajosidad es de gran importancia como medida para el curado del sellante que comienza en la superficie del sellante. Por lo tanto, el tiempo de tratamiento debe ser lo más largo posible y el tiempo libre de pegajosidad y el tiempo de curado a fondo deben ser lo más cortos posible. En el caso de estos parámetros se parte, la mayoría de las veces, del tiempo de tratamiento, mientras que se establecen esencialmente el tiempo libre de pegajosidad y el tiempo de curado con el tipo de sellante. La Tabla 1

define los parámetros de tiempo importantes para el curado de sellantes. La Tabla 2 proporciona una panorámica sobre tiempos típicos en el curado de sellantes, con polímero base terminado en mercapto, según el estado de la técnica y en comparación con la invención:

Tabla 1: Explicación de expresiones de los tiempos de tratamiento relevantes para los sellantes según la norma DIN 65262-1

Concepto	Definición
Tiempo de tratamiento	Intervalo de tiempo a partir de la mezclado de sellante y agente de curado o bien del comienzo del curado hasta que el sellante, debido al aumento de la viscosidad, ya no pueda ser aplicado.
Tiempo libre de pegajosidad	Intervalo de tiempo a partir de la mezclado de sellante y agente de curado o bien del comienzo del curado hasta alcanzar una superficie libre de pegajosidad del sellante.
Tiempo de curado	Intervalo de tiempo a partir de la mezclado de sellante y agente de curado o bien del comienzo del curado hasta alcanzar una dureza inicial Shore A de 30.

Tabla 2: Perspectiva sobre tendencias y tiempos típicos elegidos en el curado de sellantes según el estado de la técnica y según la invención para polímero base terminado en mercapto

Concepto	Sellantes convencionales			Sellantes conformes a la invención			
Tiempo de tratamiento [min]	10-15	240	3.600	15	60	240	720-1440
Tiempo libre de pegajosidad [min]	30-120	360-1600	aprox. 60.000	0,2-2	0,2-2	0,2-2	0,2-2
Tiempo de curado [min]	60-240	1.44.0-2.880	86.400-100.800	15-30	48-96	150-300	360-720

- 10 Hasta ahora, la aplicación de sellantes en la construcción o el mantenimiento de aeronaves es un proceso muy complejo. El motivo de ello son los numerosos puntos de unión con sellantes, en los que los sellantes tienen que ser utilizados con un tiempo de tratamiento a menudo muy largo de aproximadamente 12 hasta aproximadamente 60 horas que luego, sin embargo, condicionan, proporcionalmente a la duración del tiempo de tratamiento, un tiempo muy largo para el curado completo y un tiempo exento de adhesivo ciertamente largo. Por ejemplo, un sellante para
- 15 capas intermedias de la clase C para el sector aeronaval requiere, en el caso de un tiempo de tratamiento de 60 horas, típicamente 60 a 70 días para alcanzar la dureza Shore A de 30. Además, los sellantes convencionales de los tipos A y B que habitualmente se utilizan de forma plana o en forma de un cordón para el revestimiento de pernos, remaches u otros elementos de construcción, requieren en el caso de un tiempo de tratamiento de 30 minutos, típicamente 2 a 5 horas con el fin de dejar de ser pegajosos y típicamente de 5 a 8 horas hasta alcanzar la dureza
- 20 Shore A de 30.

Con la presente invención puede reducirse considerablemente el consumo de tiempo debido al tiempo libre de pegajosidad mucho más breve y debido al tiempo de curado a fondo mucho más breve con un tiempo de tratamiento al mismo tiempo lo suficientemente largo. Con ello, se puede acortar claramente la cadencia de tiempo para el uso ulterior de los componentes revestidos con el sellante.

- 25 La problemática de los sellantes bicomponentes muy valiosos convencionales a base de polímero base terminado en mercapto estriba en que se requiere un contenido relativamente elevado de catalizador libre con el fin de alcanzar un curado a fondo rápido y un rápido tiempo libre de pegajosidad. En este caso, el tiempo de tratamiento del sellante se reduce mucho proporcionalmente a la reducción del tiempo libre de pegajosidad.

- 30 Sellantes basados en polisulfuro o politioéter convencionales que curan rápidamente se vuelven no pegajosos a un tiempo de tratamiento de, p. ej., sólo 15 min, sólo después de aproximadamente 50 a 120 min y alcanzan típicamente una dureza Shore A de 30 sólo después de aproximadamente 90 a 240 minutos (Ejemplo Comparativo VB2). En este caso es difícil mantener en el caso de un acortamiento de estos tiempos, mediante el aumento de la velocidad de reticulación, también buenas propiedades físicas tales como resistencia a la tracción y alargamiento de rotura.

Como criterio para la capacidad de carga mecánica de un sellante que se encuentra en fase de curado y que cura más lentamente se recurre a menudo, junto a o en lugar de la resistencia a la tracción y al cizallamiento a una dureza Shore A de al menos 35 o incluso de sólo 30 a la que el sellante ya no se puede deformar plásticamente y no se embadurna ya más, p. ej., en el transporte. Una dureza Shore A típica para un sellante curado por completo se encuentra a menudo en 45 +/-10.

El documento DE 101 08 136 A1 describe sellantes de curado rápido con un largo tiempo de tratamiento. Allí se utilizan la temperatura, radiación IR o fuerzas mecánicas como desencadenante del rápido curado, así como catalizadores encapsulados o desactivados con el fin de mantener lo más largo posible el tiempo de tratamiento.

El documento US 3.645.816 describe un procedimiento para el sellado de fugas en depósitos de líquidos, p. ej., utilizando un sellante de polisulfuro, aconsejándose para la aceleración del curado el calentamiento del sellante a una temperatura de 60 a 65°C con el fin de alcanzar un tiempo y un curado libre de pegajosidad particularmente rápidos los cuales, sin embargo, sólo se pueden utilizar en el caso de determinados sellantes. Sin embargo, es muy difícil un calentamiento de sustratos grandes o incluso difícilmente accesibles.

Se conocen revestimientos que curan a la temperatura ambiente, curables por UV, mono- o bi-componentes, que no presentan polímeros con contenido en azufre y que no muestran las propiedades particularmente muy valiosas de sellantes para aeronaves tales como, p. ej., elevada resistencia frente a distintos medios tales como carburantes, líquido hidráulico, agua de condensación y líquido anticongelante. La mayoría de las veces se basan en mezclas curables por UV con pre-polímeros de acrilato con dobles enlaces que se pueden polimerizar y curar en los radicales en presencia de un fotoiniciador como generador de radicales. Sin radiación UV no se consigue, sin embargo, en el caso de estos sellantes un curado completo.

Además, en el mercado de los sellantes apenas existen sistemas poliméricos terminados en mercapto, que curan con isocianato, dado que éstos a menudo curan demasiado rápidamente y/o de forma incontrolada y debido a que el curado tiene lugar de forma no controlada.

Un deseo anhelado desde décadas y hasta ahora en vano en el desarrollo de matrices y sellantes es proponer una matriz y un sellante que, a la temperatura ambiente o a temperaturas sólo ligeramente superiores a la temperatura ambiente, posibilite un tiempo de tratamiento de, p. ej., al menos 0,5 horas, al menos 4 horas o incluso aproximadamente 10 horas, sin con ello requerir para el curado un múltiplo de este tiempo como tiempo de curado a fondo. Un deseo asimismo anhelado durante mucho tiempo y en vano es proponer una matriz y un sellante que comience a curar cuando se solicite.

Existía la misión de proponer una matriz y un sellante, así como un procedimiento para el revestimiento de sustratos con este sellante con polímeros terminados en mercapto, en los que, manteniendo tiempos de tratamiento largos se alcancen tiempos de curado lo más breves posible. Para el empleo en el sector de la aeronáutica y de la astronáutica, el sellante debe poder alcanzar, a ser posible, las mismas propiedades muy valiosas que los sellantes convencionales utilizados para ello. A estas propiedades pertenecen la elevada resistencia frente a diferentes medios tales como, p. ej., resistencia a los combustibles a temperatura ambiente, a 60°C y a 100°C, líquido hidráulico, agua de condensación y líquido anticongelante, la resistencia a elevadas temperaturas, la elevada flexibilidad en frío, la elevada resistencia a la intemperie, la elevada resistencia al pelado sobre diferentes sustratos, el elevado alargamiento de rotura y la elevada resistencia a la tracción.

Además, existía la misión de proponer una matriz y un sellante, en particular para la industria aeronaval, cuyo curado se inicie en la medida de lo posible "por orden". En el caso de la ausencia de una orden, es eventualmente también ventajoso que el sellante endurezca a pesar de ello por completo aún cuando de forma más lenta.

Se ha encontrado ahora que es posible producir matrices y sellantes que puedan ser curados por orden. También se ha encontrado ahora que es posible producir matrices y sellantes los cuales, tras una irradiación con radiación actínica rica en energía, tengan un tiempo libre de pegajosidad muy breve y puedan presentar un tiempo de curado a fondo, el cual se encuentra aproximadamente en el orden de magnitud del tiempo de tratamiento - véase la Tabla 2. Se ha encontrado ahora, además, que estas matrices y sellantes presentan aproximadamente las mismas propiedades valiosas que las matrices y los sellantes convencionales para la industria aeronáutica y astronáutica.

El problema se resuelve mediante un procedimiento para el curado de una mezcla a base de matriz y agente de curado a base de polímeros con contenido en azufre, que se caracteriza porque el curado tiene lugar por orden y porque tiene lugar tan rápidamente que se alcanza una superficie libre de pegajosidad del sellante a partir del comienzo del curado en un tiempo libre de pegajosidad de 0,05 a 5 minutos. El comienzo del curado de una mezcla B coincide, en una forma de realización preferida, con el comienzo de la irradiación actínica rica en energía. Preferiblemente, el tiempo libre de pegajosidad asciende a 0,1 hasta 4, a 0,2 hasta 3 o a 0,3 hasta 2 minutos.

Por lo tanto, en el caso de las matrices y los sellantes de la presente invención se puede hablar de un nuevo tipo de sellantes que es particularmente adecuado para aviones, que presenta un tiempo de tratamiento relativamente largo y que sólo por orden comienza a curar más intensamente, pero luego cura de forma fuertemente acelerada. Dado que estas masas se vuelven no pegajosas de manera particularmente rápida.

El problema se resuelve también mediante un procedimiento para el revestimiento de un sustrato con una mezcla B o con el sellante curado formado a partir de la misma, conteniendo la mezcla B y el sellante polímeros con contenido en azufre, el cual se caracteriza porque

5 la mezcla B es una mezcla no curada a base de una matriz A y un agente de curado con un contenido en isocianato,

porque la matriz A está no curada y contiene un polímero base terminado en mercapto a base de poliéter, politioéter, polisulfuro, sus copolímeros y/o sus mezclas,

porque la matriz A no curada, el agente de curado o ambos contienen al menos un fotoiniciador a base de amina terciaria estéricamente impedida,

10 porque el isocianato utilizado como agente de curado de la mezcla B presenta una funcionalidad media en el intervalo de 1,5 a 3,2,

porque el polímero base terminado en mercapto en la matriz A presenta un contenido en mercaptano, referido a los grupos SH reactivos con respecto al polímero base total, en el intervalo de 0,8 a 8% en peso,

15 porque al menos un fotoiniciador, al actuar radiación actínica rica en energía, disocia al menos un radical por molécula a base de amina terciaria, a partir del cual se forma, en particular mediante la absorción de H, un catalizador activo, el cual actúa como catalizador para el curado del sellante, y

porque la mezcla B cura a partir de la acción de radiación actínica rica en energía en el intervalo de temperaturas de -10 a +70°C, designándose como sellante a partir del comienzo del curado.

20 En este caso, puede tratarse también de un procedimiento para la unión de elementos, para el sellado y/o para el relleno de cavidades y/o espacios intermedios de elementos con una mezcla B no curada, así como para la producción de un sellante curado.

No se requiere una temperatura elevada con el fin de activar el fotoiniciador de acuerdo con la invención, o para pasar a emplear como catalizador el catalizador formado a partir de ello, sino sólo una radiación actínica rica en energía tal como, p. ej., luz UV. También esto es una de las ventajas de la presente invención, el que a temperatura ambiente o una temperatura sólo ligeramente superior a la temperatura ambiente tal como, p. ej., a temperaturas en el intervalo de 10 a 50 o de 30 a 40°C pueda realizarse un curado.

30 Al actuar radiación actínica rica en energía, al menos un fotoiniciador utilizado conforme a la invención puede disociar al menos un radical por molécula a base de amina terciaria, el cual es activado en particular mediante absorción de H y actúa, en particular, como catalizador para el curado. En este caso, se prefiere que el fotoiniciador, durante la acción de radiación actínica rica en energía, libere y/o forme una amina y que la amina liberada y/o formada catalice la reacción entre polímero base terminado en mercapto con agente de curado basado en isocianato. Particularmente preferido es que el fotoiniciador desencadene y/o acelere la reacción de isocianato con mercaptano cuando la mezcla B es expuesta a una radiación actínica rica en energía y/o que el fotoiniciador desencadene y/o acelere la reacción de isocianato con mercaptano cuando la mezcla B es expuesta a una radiación actínica rica en energía.

35 Se encontró ahora, asimismo, que se pueden producir sellantes que curan rápidamente y por orden con propiedades muy valiosas a partir de polímeros base terminados en mercapto y aditivos adecuados cuando se elige un curado con isocianato y cuando se añaden fotoiniciadores preferiblemente en una cantidad que, en el caso de una radiación actínica rica en energía, liberan al menos un radical a base de amina terciaria por molécula y, en este caso, forman preferiblemente una porción en el intervalo de 0,05 a 5% en peso o en el intervalo de 0,1 a 4% en peso de compuesto de amina terciaria en relación con toda la composición del sellante de acuerdo con la invención. Esta proporción de amina terciaria es evidentemente suficiente como para permitir que se endurezcan sellantes como catalizador propiamente dicho hasta capas, cordones o engrosamientos de sellantes de hasta aproximadamente 7 mm.

45 Durante la acción de radiación actínica rica en energía sobre la mezcla B y/o sobre el sellante ya curado se libera por parte de al menos un fotoiniciador durante su disociación al menos un radical por molécula a base de amina terciaria. En este caso, el fotoiniciador no se utiliza, como siempre para un curado en los radicales tal como, p. ej., de acrilatos y metacrilatos, sino para desencadenar una reacción química de isocianato con los "polímeros base" terminados en mercapto elegidos de polímeros y/o copolímeros que no contienen o pueden eventualmente contener también 0,001 a 20 ó 0,5 a 6% en peso de monómeros y/u oligómeros, en forma de una poliadición. Dado que los acrilatos y metacrilatos y otros sistemas poliméricos orgánicos del estado de la técnica tienen una pluralidad de dobles enlaces que habitualmente faltan en el caso de los polímeros base terminados en mercapto de la presente solicitud. Además, en el caso del curado en los radicales de (met)acrilato se requiere predominantemente o sólo el radical benzoilo, mientras que en el caso del curado de los polímeros base terminados en mercapto se requiere la amina terciaria formada a partir del radical α -aminoalquilo, mientras que en el procedimiento de acuerdo con la invención no se requiere el radical benzoilo.

Los polímeros base terminados en mercapto se pueden polimerizar en los radicales en los procedimientos según el estado de la técnica según el conocimiento de la solicitante no sin porciones de compuestos o grupos con dobles enlaces tales como, p. ej., a base de (met)acrilato con un fotoiniciador. Habitualmente, sin embargo, tales porciones con dobles enlaces no se añaden a la matriz o bien al sellante de acuerdo con la invención de modo que entonces, de manera correspondiente al conocimiento de la solicitante, no puede tener lugar un curado en los radicales.

La composición química de muchos revestimientos curables por UV del estado de la técnica se basa en acrilatos, cuya reticulación se desencadena mediante irradiación de luz UV, en particular en presencia de fotoiniciadores. En el caso de espesores de capa mayores, la luz UV sólo puede sin embargo penetrar en parte en este tipo de revestimientos, de modo que no es practicable en la práctica un curado de espesores de capa, p. ej., menores que 200 µm.

Por el contrario, la presente invención se basa en el aprovechamiento de la reacción química de grupos isocianato con grupos mercapto en presencia de amina terciaria que actúa aparentemente como catalizador de esta reacción. En este caso, es posible hacer reaccionar a fondo también grososres de capa del sellante mayores que 200 µm y curar, en particular, hasta un grosor de capa de aproximadamente 7 mm, dado que la amina liberada por el fotoiniciador y luego transformada en amina catalíticamente activa puede distribuirse a través del sellante a lo largo de una mayor distancia.

En el caso de la presente invención se trata de un curado químico, en donde el fotoiniciador de acuerdo con la invención se utiliza para fines extraños y, habitualmente, sólo se utiliza habitualmente para la liberación del radical amina y para la formación de un catalizador a base de amina terciaria, pero no como fotoiniciador en el sentido por lo demás propiamente utilizado.

Sorprendentemente, se comprobó también que el procedimiento de acuerdo con la invención funciona bien incluso a temperaturas de curado por debajo de 0°C. Preferiblemente, al sistema químico no se le aporta o casi no se le aporta calor alguno desde el exterior, sino que la mezcla B o bien el sellante se cura a partir de la acción de radiación actínica rica en energía, predominante o totalmente en el intervalo de temperaturas de -10 a +60°C o de +5 a +60°C. Una temperatura por encima de 60°C sólo se proporciona o genera rara vez en el procedimiento de acuerdo con la invención. Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que no son necesarias temperaturas elevadas. Además, a temperaturas por encima de 80°C, eventualmente en virtud de la dilatación térmica, podrían manifestarse tensiones en la pieza constructiva y podrían perjudicar la calidad de los componentes contiguos tales como aleaciones de aluminio y materiales compuestos de fibras. Un calentamiento a más de 40°C o incluso a más 60°C se alcanza la mayoría de las veces - en todo caso - sólo en virtud de la irradiación actínica y de las reacciones químicas eventualmente exotérmicas habitualmente sólo durante un tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 a 15 minutos. El curado tiene lugar preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 1 a 60°C, de 5 a 50°C, de 10 a 40°C, utilizándose en casos individuales también a lo largo de un tiempo de sólo 0,1 a 15 minutos una temperatura superior a 60°C y hasta 70°C. De manera particularmente preferida, todo el tiempo se cura en el intervalo de 1 a 40°C. En este caso, el curado tiene lugar de manera particularmente preferida la mayoría del tiempo o en su totalidad a temperaturas por debajo de 40°C.

La matriz o bien el sellante de acuerdo con la invención presenta preferiblemente al menos un fotoiniciador, que es un compuesto a base de al menos un grupo amino terciario que está estéricamente impedido. Los fotoiniciadores de acuerdo con la invención pueden presentar diferentes estructuras. Un grupo importante de los fotoiniciadores empleados conforme a la invención son α -aminocetonas. Preferiblemente, el fotoiniciador se elige de aquellos a base de amina estéricamente impedida que durante la acción de radiación actínica rica en energía, libera y/o forma una amina terciaria. Se prefieren fotoiniciadores que en el caso de la irradiación actínica rica en energía disocien 1, 2 ó 3 radicales amina terciaria, y/o formen al menos un compuesto con 1, 2 ó 3 grupos amino terciarios, por molécula.

El fotoiniciador de acuerdo con la invención es eventualmente un catalizador latente, en el que el catalizador activo sólo es liberado o bien formado. Sin embargo, fotoiniciadores de este tipo pueden presentar eventualmente también, antes de una irradiación actínica rica en energía, un efecto catalítico muy bajo.

El fotoiniciador de acuerdo con la invención pertenece preferiblemente a la clase de las α -aminocetonas. Dado que la estructura química de estos fotoiniciadores permite la liberación de un radical amina y la formación de una amina terciaria después de irradiación actínica rica en energía, la cual inicia y/o acelera la reacción entre el polímero terminado en mercapto y el agente de curado basado en isocianato. De esta manera, se garantiza un tiempo de tratamiento de la mezcla B de acuerdo con la invención después de la mezcladura de los dos componentes a menudo en el intervalo de 15 minutos hasta 48 horas, preferiblemente de 20 minutos a 20 horas o de 30 minutos hasta 4 horas - en la medida en que no tenga lugar irradiación alguna con radiación actínica rica en energía. La mezcla B es, por lo tanto, una mezcla no curada que no ha iniciado un curado intenso alguno a lo largo del tiempo de la producción y del almacenamiento de la mezcla B y de sus masas de partida.

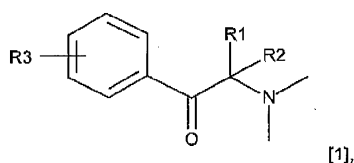
Cuando la matriz o bien el sellante se expone a una irradiación actínica rica en energía, esto conduce a un curado "por orden", a un curado de la superficie particularmente rápido que viene indicado por el tiempo libre de pegajosidad y a curado a fondo rápido. En este caso, se forma primeramente por el exterior una capa libre de pegajosidad, a la cual sigue un rápido curado en profundidad. En este caso, se alcanzan a menudo tiempos en el intervalo de 0,01 a

10 minutos en el caso de tiempo libre de pegajosidad y de 1 a 1.000 minutos en el caso del curado a fondo, en función del grosor de capa. En este caso se alcanzan a menudo tiempos para sellantes con un grosor irradiado de 1 mm en el intervalo de 0,01 a 4 minutos en el caso del tiempo libre de pegajosidad y de 1 a 200 minutos en el caso del curado a fondo en función del grosor de capa. En este caso, a menudo se alcanzan tiempos para sellantes con un grosor irradiado de 4 mm en el intervalo de 0,01 a 4 minutos en el caso del tiempo libre de pegajosidad y 5 a 800 minutos en el curado a fondo, en función del grosor de capa. En este caso, a menudo se alcanzan tiempos para sellantes con un grosor irradiado de 7 mm en el intervalo de 0,01 a 4 minutos en el caso del tiempo libre de pegajosidad y 10 a 1.000 minutos en el curado a fondo, en función del grosor de capa.

El fotoiniciador puede estar contenido como componente de la matriz A y/o del agente de curado. El fotoiniciador es, por lo tanto, también componente de la mezcla B que está preparada para el empleo. El fotoiniciador sirve preferiblemente como catalizador latente que proporciona la amina terciaria que actúa como catalizador.

En comparación con ello, aminas primarias y/o secundarias reaccionan con isocianato también sin activación tal como, p. ej., calentamiento o irradiación. Sin embargo, carecen de importancia en el marco de esta invención, dado que no actúan o casi no actúan como catalizadores, sino como participantes en la reacción y durante la reacción forman derivados de urea que asimismo no sirven o casi no sirven como catalizadores. En el caso de la reacción, las aminas primarias y/o secundarias catalíticamente activas son consumidas y no se hacen reaccionar para formar sustancias no catalíticamente activas. Estas sustancias, sin embargo, no perturban en el sellante habitualmente en pequeñas cantidades, pero tampoco son de utilidad.

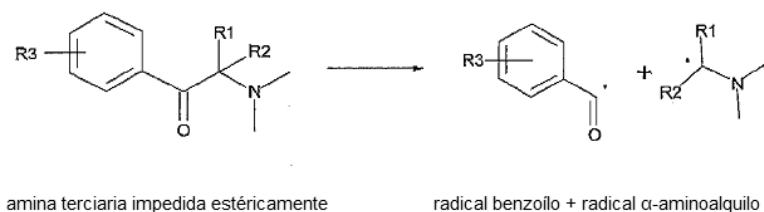
Al menos un fotoiniciador es preferiblemente un compuesto a base de amina terciaria estéricamente impedida correspondiente a la fórmula general [1]



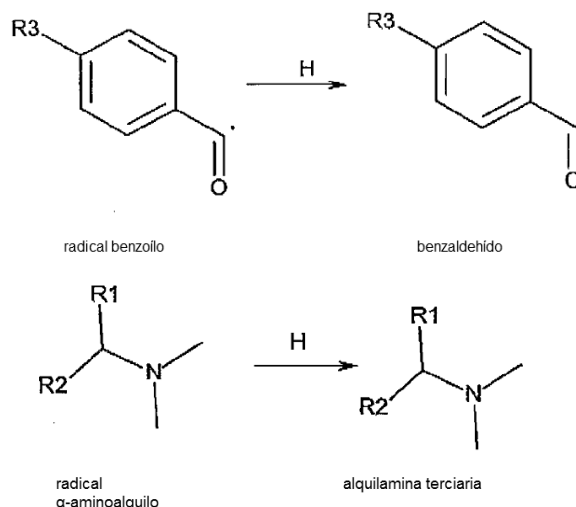
pudiendo estar presentes uno, dos o tres grupos amino terciarios por molécula, y en donde R1, independientemente uno de otro, es H, OH, CH₃, CH₃CH₂, amina terciaria N-(R4)₂, ciclohexano, tolueno, etilbenceno o etilmetilbenceno, siendo R2, independientemente uno de otro, H, OH, CH₃, CH₃CH₂, N-(R4)₂, ciclohexano, tolueno, etilbenceno o etilmetilbenceno, siendo R3, independientemente uno de otro, H, OH, CH₃, CH₃O, S-CH₃ o morfina y siendo R4, independientemente uno de otro CH₃ o CH₃CH₂.

De manera correspondiente a la presente invención, al menos un fotoiniciador a base de amina terciaria estéricamente impedida es disociado, en virtud de la irradiación actínica, en particular de manera correspondiente a la ecuación (1), en al menos dos radicales diferentes. En este caso se forman al menos un radical benzoilo y al menos un radical α-aminoalquilo por molécula del fotoiniciador. Después, estos radicales se hacen reaccionar preferiblemente para formar compuestos de manera correspondiente a las ecuaciones (2) y (3). Con ello, resultan benzoaldehídos y alquilaminas terciarias.

Ecuación (1):



Ecuaciones (2) y (3):



Las alquilaminas terciarias sirven en este caso como catalizador, mientras que los benzaldehídos en los sistemas poliméricos terminados en mercapto no perturban habitualmente, pero tampoco despliegan efecto positivo alguno.

Se prefiere que el fotoiniciador de la matriz o bien sellante de acuerdo con la invención sea una α -aminocetona. En particular, se prefiere que al menos un fotoiniciador sea una α -aminocetona con uno, dos o tres grupos amino terciarios y, en particular, con un número de átomos de C en el intervalo de 10 a 60 y con un peso molecular en el intervalo de 190 a 750 g/mol. En formas de realización preferidas, el fotoiniciador se desdobra en este caso en dos radicales diferentes. Con ello, resultan a) al menos un radical benzoilo con un número de átomos de C por radical en el intervalo de 8 a 25, de 8 a 20 o de 8 a 12, y con un peso molecular en el intervalo de 106 a 270 g/mol, de 120 a 240 g/mol o de 176 a 200 g/mol y b) al menos un radical α -aminoalquilo con un número de átomos de C por radical en el intervalo de 3 a 30, de 8 a 25 o de 13 a 20 y con un peso molecular de 87 a 400 g/mol, de 150 a 300 g/mol o de 192 a 250 g/mol. Entonces, a partir del radical a base de α -aminoalquilo se forma una alquilamina terciaria mediante abstracción de H con un número de átomos de C por molécula en el intervalo de 3 a 30, de 8 a 25 o de 13 a 20 y con un peso molecular en el intervalo de 87 a 400 g/mol, de 150 a 300 g/mol o de 192 a 250 g/mol. La alquilamina terciaria presenta una basicidad mayor que el correspondiente fotoiniciador y aparentemente actúa como catalizador.

Particularmente preferidos son fotoiniciadores que pertenecen al grupo de las α -aminocetonas y presentan al menos un grupo amino impedido estéricamente en la posición alfa tales como, p. ej., los fotoiniciadores 2-dimetilamino-2-(4-metilbencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butano-1 y/o 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona.

En formas de realización particularmente preferidas, los fotoiniciadores tales como, p. ej., 2-dimetilamino-2-(4-metilbencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona y/o 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butano-1, en virtud de la irradiación UV, se disocian en el radical 4-morfolinobenzoilo y en el radical bencenoetanamina, α -etil-N,N,4-trimetilo o bien en el radical 4-morfolinobenzoilo, y en el radical bencenoetanamina, α -etil-N,N-dimetilo. El radical bencenoetanamina, α -etil-N,N,4-trimetilo y el radical bencenoetanamina, α -etil-N,N-dimetilo no tienen habitualmente todavía efecto catalítico alguno para la reacción de curado. Después, a partir de un radical tal como, p. ej., a partir del radical bencenoetanamina, α -etil-N,N,4-trimetilo se puede formar una alquilamina terciaria tal como, p. ej., bencenoetanamina, α -etil-N,N,4-trimetilo mediante abstracción de H. La captación de hidrógeno en el radical puede tener lugar, por ejemplo, a partir de los grupos hidrógeno de los polímeros presentes y/o de otros compuestos orgánicos presentes. Las alquilaminas terciarias formadas presentan habitualmente una basicidad mayor que el fotoiniciador y actúan aparentemente como catalizador. La elevada basicidad de la nueva amina terciaria formada, en comparación con la basicidad del fotoiniciador, puede ser medida básicamente a través del valor pK_s . La elevada basicidad tiene la ventaja y/o el efecto de que la reacción entre el tiol y el isocianato se acelera y que el sellante cura de manera particularmente rápida.

Los fotoiniciadores mencionados en último lugar se emplean según el estado de la técnica en revestimientos curables por UV basados en acrilato. En este caso, en la presente invención también desencadenan, sorprendentemente la reacción de isocianato con mercaptano y/o la aceleran cuando la mezcla B es expuesta a una radiación actínica rica en energía tal como, p. ej., luz UV. Era sorprendente que un fotoiniciador que libera relativamente pequeñas cantidades de radical amino terciario, proporcione cantidades suficientes de compuesto de amina terciaria con actividad catalítica para el curado de sellantes.

Además, también pueden emplearse fotosensibilizadores. Básicamente, en este caso puede emplearse cualquier fotosensibilizador que desplace el espectro de absorción en el intervalo de longitudes onda deseado de la radiación

a aprovechar y, en particular, en el intervalo de UV-A. Ya que el intervalo de UV-A es particularmente adecuado para grosores de capa grandes, y la radiación UV-A no provoca formación de ozono alguna. En comparación con fotoiniciadores, los fotosensibilizadores desplazan el espectro de absorción, por ejemplo, del intervalo UV de onda corta de UV-C 200-280 nm y/o UV-B 280-315 nm al intervalo UV de onda larga de UV-A 315-380 nm.

Por lo tanto, también pueden utilizarse de manera ventajosa mezclas de fotosensibilizadores y fotoiniciadores con el fin de ajustar específicamente la o las longitudes de onda de absorción de la matriz o bien del sellante con ayuda de al menos un fotosensibilizador. Los fotosensibilizadores utilizados son preferiblemente fotoiniciadores que no liberan amina terciaria alguna, pero que ayudan a ajustar las longitudes de onda de absorción de manera adecuada para la aplicación respectiva. Ejemplos de ellos son mezclas, p. ej., elegidas de al menos un fotosensibilizador elegido de benzofenona e isopropiltioxantona ITX con al menos un fotoiniciador a base de amina estéricamente impedida tal como, p. ej. 2-dimetilamino-2-(4-metil-bencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1 y/o 2-metil-1[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona.

El curado tiene lugar mediante reacción química de los grupos mercapto con los grupos isocianato, formándose al menos un tiouretano. En virtud de la disociación del radical del fotoiniciador, se suprime el impedimento estérico. Sólo mediante la absorción de H se forma a partir del radical el catalizador activo que posee una basicidad incrementada y ya no está estéricamente impedido.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, con el fotoiniciador no se aprovecha o sólo se aprovecha de manera secundaria la liberación de radicales tal como normalmente en el caso de una reticulación en los radicales tal como, p. ej., curado UV, sino sólo o predominantemente la liberación de un radical y la formación de una amina como catalizador. El fotoiniciador parece actuar en este caso como un catalizador latente. Después de la disociación del radical amina del fotoiniciador, después de la formación de un compuesto de amina y también después de la catálisis del proceso de curado, la amina sigue presentándose libre y también, después de finalizar la irradiación actínica rica en energía, continúa actuando de forma catalítica, de manera que habitualmente tiene lugar incluso un curado posterior catalítico. En el caso del curado posterior catalítico, el curado del sellante también continúa después de finalizada la irradiación rica en energía. Aparentemente, esto tiene algo de particular en comparación con el curado con composiciones basadas en acrilato.

Mediante la actuación de radiación actínica rica en energía, se desencadena y/o acelera la reacción química entre el polímero base y el agente de curado. Así, es posible un comienzo del curado por orden ("on demand"). La orden tiene lugar mediante la irradiación actínica rica en energía tal como, p. ej., con una radiación UV. Por consiguiente, es posible poder predeterminar el instante del comienzo del curado y poder desencadenar el comienzo del curado. A partir del comienzo del curado, la mezcla B se denomina sellante.

La reacción de grupos isocianato con grupos mercapto es la reacción principal durante el curado del sellante. Junto a ello, también puede manifestarse, por ejemplo, una reacción de isocianato con al menos un alcohol. Como participantes en la reacción pueden servir en este caso alcoholes que, independientemente uno de otro, presentan en particular 2 a 12 átomos de C y uno, dos o tres grupos OH. La reacción de al menos un alcohol de este tipo con un grupo isocianato conduce a compuestos de poliuretano. Con ello, pueden influenciarse positivamente las propiedades mecánicas. Por lo tanto, en algunas formas de realización es ventajoso añadir a al menos un alcohol de este tipo un contenido en el intervalo de 0,1 a 10% en peso. No obstante, es ventajoso que domine la reacción entre grupos isocianato y grupos mercapto y sólo sea hasta el 10% de las reacciones de grupos isocianato con al menos un alcohol. Por lo tanto, se prefiere que la cantidad total de grupos isocianato se presente al menos en una relación estequiométrica de aproximadamente 1 : 1 o de al menos de 1 : 1, preferiblemente en un exceso con respecto al contenido total de grupos mercapto y grupos hidroxilo en la mezcla B y el sellante.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el fotoiniciador es activado al actuar la radiación actínica rica en energía, pero el fotoiniciador no se emplea como normalmente en el caso de los revestimientos que curan en los radicales, sino ante todo sólo para la liberación de un radical amina terciaria. El radical amina terciaria se transforma habitualmente de igual manera que un compuesto de amina terciaria, sin que se requieran medidas particulares. El radical amina terciaria liberado forma en particular con el hidrógeno una amina que en este caso sirve para el desencadenamiento catalítico y/o para la aceleración catalítica de la reacción química entre grupos isocianato y grupos mercapto en el curado químico. La amina terciaria formada posibilita y/o acelera aparentemente como catalizador la o las reacciones de curado. La amina terciaria formada desencadena y/o acelera las reacciones entre los componentes de la matriz y del agente de curado. Aparentemente, puede actuar básicamente a temperaturas bajas y a temperaturas elevadas como catalizador para el curado con isocianato.

Una irradiación actínica tal como una radiación UV puede tener lugar básicamente a lo largo de 1 segundo hasta 6 horas. Tiene lugar preferiblemente, en función del grosor de capa y/o en función de la fuente de radiación, a lo largo de un espacio de tiempo de 1 segundo a 15 minutos, pudiendo utilizarse básicamente también tiempos de irradiación mayores. En este caso, sin embargo, a menudo después de 5 min ya no se puede alcanzar mejora esencial alguna. Habitualmente, es suficiente con una irradiación actínica en el espacio de tiempo de 5 segundos a 2 minutos cuando se utiliza una dosis de radiación UV de al menos 80 mJ/cm². Por lo tanto, habitualmente, es suficiente una dosis de irradiación UV de 100 ± 20 mJ/cm². En muchas formas de realización, después de la irradiación, pero también sin una irradiación previa con una radiación actínica rica en energía tiene lugar un curado

posterior catalítico que a menudo se prolonga a lo largo de varias horas o varios días. Este curado posterior catalítico asegura, por lo tanto, independientemente de donde y de qué cantidad de catalizador activo se forme, que el sellante alcance siempre una elevada cantidad en el empleo, en particular en lugares difícilmente accesibles o no accesibles para la radiación.

- 5 Como radiación actínica rica en energía puede utilizarse, en particular, una radiación UV, pero también, alternativa o adicionalmente a ello, una radiación por electrones. Estos tipos de radiación se han acreditado, ya que abarcan el intervalo de energía que se requiere para la activación del fotoiniciador, en particular luz UV con radiación UVC, UVB, UVA y/o UVVIS. Para ello, puede utilizarse al menos un radiador UV tal como, p. ej., un radiador UV potente, preferiblemente con una potencia mayor que 400 W, al menos un radiador UV de baja potencia con potencias
10 menores que 120 W y/o al menos un UV-LED, al menos un radiador de fluorescencia para la radiación UV y/o al menos un radiador de electrones. Cuando se trabaja en el intervalo de UV-A, no se forma ozono alguno y, además, también es posible el curado de grosores de capa mayores tales como, p. ej., de aproximadamente 2 a 7 mm.

Por motivos de simplicidad, se habla en lo que sigue a menudo sólo de luz UV o bien de radiación UV, sin limitar ésta a longitudes de onda de este tipo. En la práctica, sin embargo, se emplea más bien luz UV.

- 15 En comparación con sellantes convencionales sin irradiación actínica rica en energía y sin esta reacción catalizada, la reacción de acuerdo con la invención se acelera considerablemente. El desencadenamiento de la reacción mediante radiación rica en energía se puede reconocer por el curado muy rápido de la superficie, bajo determinadas circunstancias, en segundos. La aceleración de la reacción se puede reconocer en el curado a fondo acelerado.

- 20 En el procedimiento de acuerdo con la invención, el sellante puede presentar una dureza Shore A de al menos 10, medida durante 5 a 600 minutos después del comienzo de la irradiación actínica rica en energía y/o una dureza Shore A en el intervalo de 30 a 60, medida 2 semanas después del comienzo de la irradiación actínica rica en energía. Su claro aumento de la dureza tiene lugar también en virtud del curado posterior hasta el curado a fondo completo. En función del contenido de fotoiniciador y de amina terciaria puede controlarse en este caso la rapidez: cuanto mayores sean estos contenidos, tanto más rápido podrá tener lugar el curado. Cuando tenga lugar de forma
25 rápida, entonces resultan también tiempos de tratamiento más breves.

- Los fotoiniciadores mencionados en último lugar se emplean según el estado de la técnica en revestimientos curables por UV basados en acrilato. En este caso, en la presente invención desencadenan también sorprendentemente la reacción de isocianatos con mercaptanos y/o la aceleran cuando la mezcla B se expone a radiación actínica rica en energía. Era sorprendente que un fotoiniciador que libera cantidades relativamente bajas de radical amina terciario, proporcione cantidades suficientes de compuesto de amina terciario con actividad catalítica para el curado de matrices.

- 30 Sorprendentemente, con el sistema de sellante encontrado es también posible el curado de grosores de capa mayores. Dado que la reacción de isocianato-mercaptano es fuertemente acelerada ya mediante cantidades muy pequeñas de un catalizador, en particular de una amina terciaria, de modo que también ya pequeñas cantidades de radiación actínica rica en energía son suficientes para liberar un radical amina y para la formación de trazas de amina correspondientes.

- En este caso, la composición química de la o las matrices A y/o B, así como la composición química del sellante que cura se eligen de manera que la radiación actínica rica en energía tal como, p. ej., una luz UV es absorbida en ellas sólo en pequeña medida. Habitualmente, los componentes principales de una matriz o sellante para radiación actínica rica en energía son bien permeables. En particular, en el caso de las cargas debería tenerse en cuenta preferiblemente que sean lo más permeables posibles para la radiación elegida. Rayos de electrones penetran habitualmente con mayor intensidad que la luz UV a través de las sustancias de una matriz o sellante. Por lo tanto, se prefiere, en el caso de la adición de cargas y otros aditivos a una de las masas, elegir aquellas que absorban poco o no absorban el tipo elegido, p. ej., de la luz UV, o que absorban poco o no absorban la luz UV, es decir para el tipo de radiación elegido sean lo más permeables posible con la que se debe iniciar el curado. Preferiblemente, no presentan o apenas presentan una absorción en el intervalo del espectro de luz UV o de la luz UV utilizada para la radiación. Las cargas se añaden habitualmente a una mezcla o bien sellante con el fin de conseguir mejores propiedades mecánicas. En particular, cargas a base de carbonato de calcio y/o de microesferas huecas de vidrio o material sintético deberían examinarse en caso necesario en cuanto su permeabilidad a la radiación.

- 50 Por lo tanto, se prefiere no añadir a la matriz y al agente de curado sustancia alguna o sólo hasta 1% en peso o sólo hasta 5% en peso de sustancias tales como, p. ej., cargas, que en la zona de la radiación actínica rica en energía a emplear presentan una clara absorción o una absorción claramente por encima de la absorción de los polímeros con contenido en azufre de la matriz.

- Otra gran ventaja de la invención consiste en que después del inicio del curado se alcanza también, sin irradiación de luz UV, un curado fiable y completo, si bien sólo después de un largo tiempo tal como, p. ej., después de 1 a 21 días. Esto es importante para aplicaciones en las que el sellante es incorporado en cavidades y/o en rendijas entre los componentes y/o está protegido de otra manera, p. ej., frente a la luz UV. En particular, en la construcción de aviones es importante que en cada una de las aplicaciones se alcance un curado lo más completo posible de todo el

sellante incorporado con el agente de curado.

Particularmente preferida es una matriz o bien un sellante a base de polímeros base con contenido en azufre tales como, p. ej., poliéter terminado en mercapto, politioéter terminado en mercapto, polisulfuro terminado en mercapto, sus copolímeros y/o sus mezclas que se emplean aquí como polímeros base. Preferiblemente, en este caso no se utilizan polímeros base epoxidados. Ya que los polisulfuros epoxidados tienen el inconveniente de que a menudo son difícilmente controlables en su velocidad de la reacción tal como, p. ej., isocianatos o aminas. Además, los sellantes curados a base de polisulfuros epoxidados muestran propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción y alargamiento que la mayoría de las veces no corresponden a los requisitos de los sellantes para aviones de alto valor.

Muy particularmente preferida es una matriz a base de polisulfuro con grupos mercapto en posición terminal, sus copolímeros y/o sus mezclas. Los copolímeros pueden ser, en particular, copolímeros a base de poliéter-politioéter, poliéter-polisulfuro y/o politioéter-polisulfuro.

Como polímeros de polisulfuro terminados en mercapto se utilizan en las composiciones de acuerdo con la invención de la matriz A, de la mezcla B y del sellante producido a partir de ellas, preferiblemente polímeros de cadena larga con un peso molecular en particular en el intervalo de 2800 a 9000 g/mol tal como, p. ej., Thioplast® G131, de manera particularmente preferida con un peso molecular en el intervalo de 3300 a 5000 g/mol tal como, p. ej., Thioplast® G10, Thioplast® G12, Thioplast® G1, Thiokol® LP 21 y/o Thiokol® LP 12.

Como polímeros de polisulfuro terminados en mercapto se emplean en las composiciones de acuerdo con la invención de la matriz A, de la mezcla B y del sellante producido a partir de las mismas - eventualmente de manera adicional - polímeros de cadena corta con un peso molecular en particular en el intervalo de 100 a 3200 g/mol, de 400 a 2800 g/mol y/o de 500 a 1200 g/mol tal como, p. ej., Thiokol® LP3, Thioplast® G4, Thioplast® G22 o Thioplast® G44.

En una forma de realización preferida, como polímeros de polisulfuro terminados en mercapto y/o como politioéteres terminados en mercapto en las composiciones de acuerdo con la invención de la matriz A, de la mezcla B y del sellante producido a partir de ellas, se emplean preferiblemente, por una parte, polímeros de cadena larga con un peso molecular en particular en el intervalo de 2800 a 9000 g/mol o con un peso molecular en el intervalo de 3300 a 5000 g/mol y, por otra parte, polímeros de cadena corta con un peso molecular en el intervalo de 400 a 2800 g/mol o de 500 a 1200 g/mol, encontrándose la relación de los polímeros de cadena larga a los polímeros de cadena corta preferiblemente en el intervalo de 25 : 1 a 0,5 : 1, de 10 : 1 a 1 : 1 o de 6 : 1 a 2 : 1.

Como polímeros de poliéter terminados en mercapto se emplean en las composiciones de acuerdo con la invención de la matriz A, de la mezcla B y del sellante producido a partir de ellas, preferiblemente polímeros líquidos con un peso molecular, en particular, en el intervalo de 100 a 7000 g/mol o de 500 a 6000 g/mol, de manera particularmente preferida con un peso molecular en el intervalo de 1000 a 3000 g/mol que se presentan de manera correspondiente también en el sellante producido a partir de las mismas.

Como polímeros de politioéter terminados en mercapto se emplean en las composiciones de acuerdo con la invención de la matriz A, de la mezcla B y del sellante producido a partir de ellas, preferiblemente polímeros líquidos con un peso molecular, en particular, en el intervalo de 500 a 6000 g/mol, de manera particularmente preferida con un peso molecular en el intervalo de 1000 a 3000 g/mol.

Los polímeros base con contenido en azufre presentan un contenido en mercaptano, referido a los grupos SH reactivos con respecto al polímero base en el intervalo de 0,8 a 8% en peso o de 1 a 6% en peso.

Los polímeros base con contenido en azufre presentan preferiblemente un contenido total en azufre en el intervalo de 1 a 50% en peso, de 2 a 45% en peso o de 10 a 38% en peso.

Preferiblemente, los polímeros base con contenido en azufre, presentan una funcionalidad media como grupos extremos reactivos de grupos mercapto por molécula en el intervalo de 1,5 a 2,5 o de 1,9 a 2,2. Por otra parte, en muchas formas de realización se prefiere no utilizar polímeros base con contenido en azufre hidroxifuncionalizados. De manera particularmente preferida, en el polímero base con contenido en azufre no están contenidas otras funcionalidades como grupos extremos reactivos que los grupos mercapto.

Preferiblemente, los polímeros base con contenido en azufre presentan una temperatura de transición vítrea T_g media en el intervalo de -80 a -30°C o de -60 a -40°C, medidos según el método de ensayo de Airbus Industrie AITM 1-0003 de junio de 1995.

Con un contenido creciente en azufre se mejora la resistencia al combustible. El polímero base y/o la respectiva composición con contenido en polímero base tal como la matriz A, la matriz B y/o el sellante pueden contener, junto a polímeros/copolímeros terminados en mercapto, eventualmente también 0 ó 0,001 a 10 ó 0,01 a 5% en peso de otros oligómeros y/o polímeros, en particular aquellos elegidos de los sulfuros orgánicos de cadena corta y/o de los tioéteres orgánicos de cadena corta. Estas moléculas de cadena corta pueden cooperar en una reticulación y/o modificación de la viscosidad del polímero base. Cuando exista un contenido de oligómeros en el polímero base,

esto tiene a menudo la ventaja de que se puede continuar mejorando o bien ajustarse con ello las propiedades mecánicas.

Por otra parte, a una matriz o bien a un sellante pueden agregarse alcoholes sin dobles enlaces con hasta 12 átomos de C por molécula y/o polioles sin dobles enlaces con 4 hasta 100 átomos de C por molécula en una cantidad total de hasta 10% en peso. Estos pueden ayudar, p. ej., para modificar las propiedades mecánicas de los sellantes. Preferiblemente, tienen un peso molecular en el intervalo de 100 a 3000 g/mol. En este caso, son particularmente preferidos los siguientes tipos de alcoholes y polioles: alcohol saturado, poliéster-poliol, poliéter-poliol, policarbonato-poliol y mezclas de los mismos. Asimismo como los silanos/silanoles/siloxanos, que se designan aquí de manera simplificada como "silanos", pueden participar como agentes reticulantes de manera secundaria durante el curado del sellante. Los silanos son adhesivos, pero no todo silano sirve en este caso adicionalmente como agente reticulante.

Para el ajuste, en particular, de las propiedades mecánicas de la masa de estanqueidad pueden añadirse, en caso necesario, a la matriz A, al agente de curado y/o a la mezcla B, al menos un alcohol y/o al menos un polirol. Preferiblemente, puede estar contenido también al menos un polirol tal como, p. ej., en cada caso al menos un poliéster-poliol, poliéter-poliol y/o policarbonato-poliol en el polímero base, pudiendo estar contenido eventualmente en el polímero base preferiblemente 0,001 a 15 ó 0,1 a 8% en peso referido al polímero base. Un contenido en polirol de este tipo en el polímero base determina una modificación, en particular de las propiedades cinéticas y mecánicas y eventualmente de la viscosidad.

La composición de acuerdo con la invención es una matriz A a la que se ha de añadir por mezcladura todavía el agente de curado para su empleo o es una matriz B monocomponente, a la que a la matriz A se le ha añadido por mezcladura un agente de curado, designándose la composición monocomponente como mezcla B y pudiendo congelarse preferiblemente durante al menos un largo tiempo de conservación. El componente principal del sistema de sellante o bien de la composición es un sistema consistente en al menos dos componentes a base de una matriz A no curada y un agente de curado a base de isocianato, y la mezcla B o bien sellante monocomponente producido a partir de los mismos mediante adición por mezcladura. En este caso, todas las matrices o bien sellantes contienen al menos un tipo de un polímero base terminado en mercapto. Contienen ventajosamente, al menos un polímero base terminado en mercapto a base de polisulfuro, un polímero base terminado en mercapto a base de politioéter y/o un polímero base terminado en mercapto a base de polisulfuro y politioéter, que también pueden estar presentes como mezcla de polímeros y/o como copolímeros tal como, p. ej., como copolímero de bloques. El sistema de sellante, la matriz A no curada, el agente de curado y/o la mezcla B se distinguen porque contienen al menos un fotoiniciador que libera y/o forma amina terciaria y porque la amina liberada y/o formada cataliza el curado con un agente de curado con contenido en isocianato.

Se prefiere que la matriz y/o el sellante esté/estén libres:

- de compuestos/polímeros basados en (met)acrilato,
- de más de 10% en peso, más de 4% en peso o incluso totalmente libres de todos los polioles con 4 a 100 átomos de C por molécula tal como, en particular, poliéster-polioles, poliéter-polioles, policarbonato-polioles y/o poliuretano-polioles con en cada caso 4 a 100 átomos de C por molécula y/o de alcoholes de cadena corta con hasta 5 átomos de C,
- de catalizadores basados en metales,
- de todos los otros tipos de polímeros, de polímeros orgánicos y de copolímeros orgánicos con dobles enlaces, con excepción de silanos tales como, p. ej., vinilsilanos, acrilsilanos y metacrilsilanos,
- de polímeros base epoxidados,
- de estirenos,
- de polímeros/copolímeros con contenido en vinilo,
- de más de 5% en peso de polímeros base terminados en silano/siloxano,
- de poliuretanos con un contenido en polirol, que actúan como un plastificante, de más de 10 por ciento en peso,
- de sustancias fuertemente absorbentes de luz UV tales como, p. ej., pigmentos absorbentes de luz UV tales como, p. ej., TiO₂,
- de contenidos en cromato,
- de más de 2% en peso de ácidos carboxílicos,
- de más de 2% en peso de ácidos minerales y/o

- de más de 0,5% en peso de agua.

En función de la forma de realización, las matrices y/o los sellantes pueden estar libres de todos o de algunos de los contenidos y adiciones arriba mencionados. En muchas formas de realización se prefiere no añadir polímeros base epoxidados tales como, p. ej., polisulfuros epoxidados. Además, en muchas formas de realización se prefiere no añadir resinas con un doble enlace.

El agente de curado está basado en la presente solicitud siempre en isocianato. El agente de curado está habitualmente libre de óxido de manganeso, libre de peróxido inorgánico, libre de peróxido orgánico, libre o prácticamente libre de agua y/o a menudo libre de plastificantes. El isocianato se añade preferiblemente sólo al agente de curado. Por lo tanto, el curado del sellante tiene lugar con al menos un compuesto basado en isocianato.

En lo que sigue, el al menos un compuesto basado en isocianato se designa, en parte, de forma no diferenciada como "isocianato", independientemente de que se trate de monómeros, oligómeros, polímeros y/o copolímeros. En el sentido de la presente solicitud, el término "isocianato" significa en cada caso al menos un isocianato alifático, cicloalifático y/o aromático a base de isocianato monomérico monofuncional, difuncional y/o trifuncional, a base de isocianato oligomérico y/o polimérico monofuncional, difuncional y/o trifuncional (todos ellos denominados poliisocianatos) y/o a base de pre-polímeros de isocianato monofuncionales, difuncionales y/o trifuncionales. En este caso, al menos un compuesto basado en isocianato de este tipo se elige de este grupo. El término "isocianato" comprende en este caso también grupos isocianato de manera muy general. Por lo tanto, se prefiere que como compuesto basado en isocianato se elija al menos uno de isocianato alifático, cicloalifático y/o aromático a base de isocianato monomérico monofuncional, difuncional y/o trifuncional, a base de isocianato oligomérico y/o polimérico monofuncional, difuncional y/o trifuncional y/o a base de pre-polímeros de isocianato monofuncionales, difuncionales y/o trifuncionales.

Todos estos isocianatos son preferiblemente miscibles entre sí, dado que se presentan preferiblemente todos en forma líquida. El isocianato sirve como participante en la reacción, en particular para los grupos mercapto del polímero base. Mediante la elección del isocianato o bien de los isocianatos se influye esencialmente sobre las condiciones de curado y sobre las propiedades mecánicas de los sellantes. Preferiblemente, todos estos isocianatos no están bloqueados ni tampoco bloqueados en parte. El isocianato está preferiblemente exento de halógeno y/o libre de grupos bloqueantes tales como, p. ej., malonato de dietilo, 3,5-dimetilpirozol o caprolactama.

Los grupos isocianato pueden estar unidos, por ejemplo, a al menos a un grupo alquilo tal como, p. ej., a al menos un grupo alquilo con 6 a 12 átomos de C tal como al menos uno elegido de C_6H_{12} a $C_{12}H_{24}$, a al menos un grupo fenilo, a al menos un grupo toluilo, a al menos un grupo difenilalquilo, a al menos un grupo ciclohexilo y/o a al menos un polímero/copolímero.

El agente de curado contiene al menos un compuesto basado en isocianato. El isocianato se emplea como agente de curado. El agente de curado contiene preferiblemente al menos un isocianato con un contenido total en compuestos basados en isocianato en el intervalo de 20 a 100, de 30 a 98, de 40 a 95, de 50 a 90% en peso, de 60 a 85 ó 70 a 80% en peso. En este caso, es posible emplear toda la cantidad deseada de isocianato en forma de pre-polímeros terminados en isocianato.

En este caso, los grupos isocianato del isocianato reaccionan químicamente con los grupos mercapto, en particular del polímero base y, eventualmente, también con una pequeña cantidad de otros compuestos con base mercaptano tales como, p. ej., con mercaptopropiltrimetoxisilano. Un compuesto de este tipo puede estar añadido, en particular, en un contenido de 0,1 a 5% en peso, a la matriz o a la mezcla B, con el fin de ajustar las propiedades mecánicas y la adherencia. Además, eventualmente pueden aparecer también reacciones químicas entre el isocianato y al menos un alcohol.

A pesar de que la funcionalidad del isocianato se puede encontrar básicamente en el intervalo de 1 a 4, la mayoría de las veces se presenta una mezcla de diferentes funcionalidades. La funcionalidad del al menos un isocianato utilizado como agente de curado se encuentra, por término medio, en el intervalo de 1,5 a 3,2. El isocianato es preferiblemente en cada caso al menos un isocianato alifático, cicloalifático y/o aromático, con en cada caso, por término medio, uno a cuatro grupos isocianato por molécula, independientemente uno de otro y/o al menos un pre-polímero con al menos, por término medio, 1,6 a 4,0 grupos isocianato por molécula.

El isocianato se añade al agente de curado de manera particularmente preferida en forma de monómeros, oligómeros y/o pre-polímeros a base de diisocianato de hexametileno HDI = HMDI, diisocianato de isofozona IPDI, diisocianato de difenilmetano MDI y/o diisocianato de tolueno TDI.

Cuando el isocianato es un poliisocianato se utiliza/utilizan preferiblemente al menos un poliisocianato de hexametileno, al menos un polidiisocianato de isofozona, al menos un polidiisocianato de tolueno y/o al menos un polidiisocianato de difenilmetano.

De manera particularmente preferida, el isocianato es, en particular, uno a base de en cada caso al menos un pre-polímero terminado en isocianato, preferiblemente un pre-polímero con una cadena principal a base de polioli, poliéster, poliéter, polisulfuro y/o politioéter, y/o preferiblemente en forma de sus monómeros y/u oligómeros. De

manera particularmente preferida, los pre-polímeros terminados en isocianato son productos de reacción de monómeros, oligómeros y/o polímeros de isocianatos y, en particular, de diisocianatos con compuestos con contenido en azufre, los cuales eventualmente se polimerizan todavía. Son preferiblemente a base de en cada caso al menos un diisocianato de difenilmetano monomérico y/u oligomérico, a base de en cada caso al menos un diisocianato de tolueno monomérico y/u oligomérico, a base de en cada caso al menos un biuret-HDI, producto de dimerización de HDI, producto de trimerización de HDI y/o diisocianato de isoforona y/o a base de al menos un poliisocianato tal como, p. ej., poliisocianato de difenilmetano, poliisocianato de TDI y/o poliisocianato de HDI.

En una forma de realización particularmente preferida, la matriz A, la mezcla B y el sellante producido a partir de las mismas presentan como base química al menos un polímero de polisulfuro terminado en isocianato sin grupos mercapto en posición extrema, que sirve como agente de curado y no como polímero base. Este polímero se presenta preferiblemente en forma de un polímero líquido o muy viscoso con un peso molecular en particular en el intervalo de 200 a 6000 g/mol y de manera particularmente preferida con un peso molecular en el intervalo de 1000 a 3000 g/mol.

Ejemplos de pre-polímeros terminados en isocianato son productos de reacción a base de monómeros y/u oligómeros basados en isocianato con al menos un poliol y/o con al menos un polímero/copolímero terminado en mercapto. Ejemplos de pre-polímeros terminados en isocianato preferidos son polisulfuros terminados en MDI, TDI o HDI con un peso molecular de 500 a 7000 g/mol, monosulfuros terminados en MDI o terminados en TDI con un peso molecular de 500 a 7000 g/mol, poliésteres terminados en MDI, terminados TDI o terminados en HDI con un peso molecular en el intervalo de 500 a 6000 g/mol y/o poliésteres terminados en MDI, terminados en TDI o terminados en HDI con un peso molecular de 500 a 6000 g/mol.

En particular, como componente principal del agente de curado de acuerdo con la invención (componente B) se elige preferiblemente al menos un compuesto basado en isocianato, elegido de diisocianatos de difenilmetano, de poliisocianatos a base de diisocianatos de hexametileno tales como, p. ej., productos de trimerización de HDI y/o biurets de HDI, a base de diisocianatos de difenilmetano a base de diisocianatos de isoforona y a base de diisocianatos de tolueno, así como pre-polímeros terminados en isocianato.

En este caso, se comprobó de manera sorprendente que, en particular, isocianatos a base MDI tales como, p. ej., diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, pre-polímeros a base de diisocianato de tolueno y/o a base de diisocianato de difenilmetano, en cada caso en combinación con un fotoiniciador conforme a la invención, son particularmente adecuados para el curado, en particular de pre-polímeros terminados en mercapto y de polímeros terminados en mercapto bajo la acción de luz UV.

El isocianato empleado es de manera particularmente preferida al menos uno elegido del grupo consistente en diisocianato de 2,2'-difenilmetano tal como MDI no hidrogenado, diisocianato de 2,4'-difenilmetano tal como MDI no hidrogenado, diisocianato de 4,4'-difenilmetano tal como MDI no hidrogenado, diisocianato de tolueno TDI, MDI totalmente hidrogenado, en particular como 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano H12MDI, diisocianato de hexametileno HDI y diisocianato de isoforona IPDI.

Preferiblemente, el peso molecular del isocianato utilizado como agente de curado se encuentra en el intervalo de 120 a 8000 g/mol, de manera particularmente preferida en el intervalo de 150 a 4000 o de 180 a 1500 g/mol o en el intervalo de 240 a 500 g/mol. Preferiblemente, el peso molecular de los pre-polímeros terminados en isocianato utilizados como agente de curado se encuentra en el intervalo de 400 a 8000 g/mol, de manera particularmente preferida en el intervalo de 700 a 4000 g/mol o en el intervalo de 1000 a 3000 g/mol.

Muy particularmente preferidos son isocianatos a base de diisocianato de difenilmetano MDI con un peso molecular en el intervalo de 250 a 3000 g/mol, a base de diisocianato de tolueno TDI con un peso molecular en el intervalo de 174 a 3000 g/mol, a base de diisocianato de hexametileno HDI con un peso molecular en el intervalo de 168 a 3000 g/mol y/o a base de diisocianato de isoforona IPDI con un peso molecular en el intervalo de 222 a 3000 g/mol. Designan aquí compuestos de bajo peso molecular y de alto peso molecular como oligómeros/polímeros y/o como pre-polímeros.

De manera particularmente preferida, al agente de curado se agregan pre-polímeros terminados en isocianato. Estos tienen la ventaja de que, en virtud de su baja presión de vapor son una alternativa más preferida del usuario que el isocianato en forma de monómeros. En este caso, es ventajoso emplear toda la cantidad deseada de isocianato en forma de pre-polímeros terminados en isocianato oligoméricos y monómeros no isocianato. En una forma de realización particular, se utilizan pre-polímeros terminados en isocianato que se componen en al menos un 80% en peso, en al menos 98% en peso o en al menos un 99,8% en peso de pre-polímeros y con un contenido residual hasta 100% en peso, predominantemente a base de contenidos de monómeros residuales del mismo compuesto de isocianato. De manera particularmente preferida, en el caso de los pre-polímeros terminados en isocianato el contenido de monómero residual se encuentra en menos de 20% en peso, menos de 1% en peso o menos de 0,1% en peso.

Muy particularmente preferidos son los siguientes isocianatos:

1.) Isocianatos monofuncionales tales como, p. ej., isocianato de etilo, isocianato de propilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de fenilo y/o isocianato de p-toluensulfonilo,

2.) isocianatos difuncionales tales como, p. ej., diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de 1,2-ciclohexano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de isoforona, 4-metil-1,3-diisocianatociclohexano, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de xilileno, 4,4'-diisocianato-difenilo, 4,4'- diisocianatodicitlohexilmetano, 3,3'-difenil-4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, 3,3'-dimetoxi-4,4'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano y/o diisocianato de 2,2'-difenilmetano,

3.) isocianatos trifuncionales tales como, p. ej., 1,3,5-triisocianatobenceno, 2,4,6-triisocianatolueno y/o 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano,

4.) poliisocianatos tales como, p. ej., trímeros de diisocianato de isoforona, dímeros uretdiona de 1,6-diisocianatohexano, biurets de diisocianato de hexametileno, alofanatos de 1,6-diisocianatohexano, poliisocianato de hexametileno, poliisocianato de isoforona, poliisocianato de tolueno y/o poliisocianato de difenilmetano y/o

5.) pre-polímeros terminados en isocianato tales como, p. ej., aductos a base de diisocianato de hexametileno con poliéterpoliol, poliésterpoliol, poliéter-poliésterpoliol, polisulfuro y/o politioéter, aductos a base de diisocianato de tolueno con poliéter-poliol, poliéster-poliol, poliéter-poliésterpoliol, polisulfuro y/o politioéter, aductos a base de diisocianato de isoforona con poliéter-poliol, poliéster-poliol, poliéter-poliésterpoliol, polisulfuro y/o politioéter y/o aductos a base de diisocianato de difenilmetano con poliéter-poliol, poliéster-poliol, poliéter-poliésterpoliol, polisulfuro y/o politioéter.

En este caso, en la preparación y el uso de un pre-polímero terminado en isocianato puede ser importante añadir un exceso molar de isocianato en el intervalo de 1,2 a 4, en comparación con 1 mol de grupos OH y/o SH reactivos en relación con el contenido total de polímero base terminado en mercapto, incluido el poliéster-poliol y/o poliéter-poliol eventualmente presente como otros componentes reactivos importantes. Dado que para la preparación de un pre-polímero terminado en isocianato se utiliza preferiblemente al menos un poliol tal como, p. ej., un poliéter, un poliéster, un polisulfuro y/o un politioéter.

El isocianato puede presentar un contenido en NCO en el intervalo de 1 a 40% en peso de NCO, en el intervalo de 4 a 30% peso o de 15 a 25% en peso, referido al peso molecular de la molécula por grupo funcional. Los contenidos en NCO se encuentran, en particular, en el intervalo de 1,2 a 35 o de 2 a 25% en peso para los grupos NCO con relación a la molécula completa.

Preferiblemente, todos los componentes del polímero base, todos los compuestos basados en isocianato, todos los alcoholes y/o todos los polioles de la matriz A y de la mezcla B se presentan líquidos a la temperatura ambiente, son líquidos muy viscosos y/o sustancias disueltas en un disolvente orgánico. Esto mejora la miscibilidad homogénea de estos componentes.

Preferiblemente, la matriz A, la mezcla B y/o el sellante contiene/contienen al menos un aditivo elegido del grupo consistente en fotosensibilizadores, cargas, cargas ligeras, agentes tixotrópicos, plastificantes, adhesivos, agentes protectores contra el envejecimiento, captadores de agua, ignífugos, agentes reticulantes y disolventes orgánicos.

En virtud de la o las reacciones entre el isocianato y los grupos mercapto del polímero base se forma una red a base de tiouretanos que forma el sellante curado, eventualmente con una proporción de poliuretanos.

El problema se resuelve también mediante un sistema de sellante y/o un sellante a base de una matriz A no curada basada en polímeros con contenido en azufre y de un agente de curado con contenido en isocianato para la producción y el curado de un sellante, en donde la matriz A no curada contiene un polímero base terminado en mercapto a base de poliéter, politioéter, polisulfuro, sus copolímeros y/o sus mezclas, en donde la matriz A no curada, el agente de curado o ambos contienen un fotoiniciador que puede ser activado durante la acción de radiación actínica rica en energía y puede liberar un radical amina, el cual, después de la formación de un compuesto amina, puede actuar o actúa como catalizador para el curado, presentando el isocianato utilizado como agente de curado de la mezcla a base de matriz A y agente de curado, que juntos forman la mezcla B, una funcionalidad media en el intervalo de 1,5 a 3,2, presentando el polímero base terminado en mercapto en la matriz A un contenido en mercaptano, referido a los grupos SH reactivos con respecto al polímero base total en el intervalo de 0,8 a 8% en peso, y en donde la mezcla a base de matriz A y agente de curado, que juntos forman la mezcla B, puede curarse a partir de la acción de radiación actínica rica en energía, la liberación de un radical amina y/o la formación de un compuesto de amina y a partir del comienzo del curado se designa como sellante. El sistema sellante designa el sistema a base de matriz A no curada, agente de curado, mezcla B y sellante. Las composiciones, las propiedades, los procedimientos y los efectos del sistema sellante son, por lo tanto, los mismos que en el caso de la matriz A no curada, que en el caso del agente de curado, que en el caso de la mezcla B y que en el caso del sellante; por lo tanto, no se describen otra vez.

El problema se resuelve, además, mediante una matriz A no curada - preparada en particular para el curado por orden ("on demand") - a base de polímeros con contenido en azufre para la producción de un sellante, que se caracteriza porque la matriz A no curada contiene un polímero base terminado en mercapto a base de poliéter, politioéter, polisulfuro, sus copolímeros y/o sus mezclas, así como un fotoiniciador, y porque el fotoiniciador es

5 activado al actuar radiación actínica rica en energía, para formar, después de la liberación de un radical amina, un compuesto de amina terciario como catalizador que cataliza la reacción entre el polímero base terminado en mercapto con el agente de curado basado en isocianato.

La mezcla B no curada, preparada para el curado por orden ("on demand") se distingue porque es una mezcla a base de una matriz A no curada y un agente de curado con un contenido en isocianato, porque la mezcla B contiene un fotoiniciador que puede ser activado durante la acción de radiación actínica rica en energía y puede liberar un radical amina que, después de la formación de un compuesto amina, actúa como catalizador para el curado y porque la mezcla B cura a partir de la acción de radiación actínica rica en energía, la liberación de un radical amina y la formación de un compuesto amina. A partir de la acción de radiación actínica rica en energía, la mezcla B cura de manera fuertemente acelerada. A partir del comienzo del curado, la mezcla B se designa entonces como sellante.

10 El problema se resuelve, además, mediante un agente de curado para la producción de un sellante a base de polímeros con contenido en azufre, el cual se caracteriza porque el agente de curado presenta un contenido en isocianato así como al menos un fotoiniciador y porque al menos un fotoiniciador puede ser activado durante la acción de radiación actínica rica en energía y puede liberar y/o formar una amina, que puede actuar y/o actúa como catalizador para el curado de un polímero base terminado en mercapto con un agente de curado con contenido en isocianato.

En el caso del sistema sellante de acuerdo con la invención, en el caso de la mezcla B de acuerdo con la invención y/o en el caso del sellante de acuerdo con la invención se inicia y/o acelera el curado de la mezcla B no curada mediante radiación con una radiación actínica rica en energía.

25 El problema se resuelve también con un agente de curado que contiene pre-polímeros con contenido en azufre con una cadena principal a base de 1.) politioéter, 2.) polisulfuro, 3.) copolímeros con una proporción de politioéter y/o con una proporción de polisulfuro y/o 4.) sus mezclas, estando terminados estos pre-polímeros en isocianato.

En una forma de realización particular, el agente de curado contiene pre-polímeros con contenido en azufre con una cadena principal polimérica a base de 1.) politioéter, 2.) polisulfuro, 3.) copolímeros con una proporción de politioéter y/o con una proporción de polisulfuro y/o 4.) sus mezclas, estando terminados estos pre-polímeros en isocianato. De manera particularmente preferida, estos pre-polímeros terminados en isocianato presentan un contenido en monómero residual en isocianato menor que 3% en peso, menor que 1% en peso o menor que 0,1% en peso.

30 Muy particularmente preferido es un agente de curado que contienen pre-polímeros con contenido en azufre con una cadena principal polimérica a base de 1.) politioéter terminado en hidroxí y/o mercapto, 2.) polisulfuro terminado en hidroxí y/o mercapto, 3.) copolímeros con una proporción de politioéter terminado en hidroxí y/o mercapto y/o con una proporción de polisulfuro terminado en hidroxí y/o mercapto y/o 4.) sus mezclas, estando estos pre-polímeros terminados en isocianato, y en donde estos pre-polímeros terminados en isocianato con contenido en azufre presentan un contenido en monómero residual de isocianato menor que 3% en peso, menor que 1% en peso o menor que 0,1% en peso. Dado que es particularmente difícil producir agentes de curado con un contenido en monómero residual tan bajo. Dado que pre-polímeros terminados en isocianato con una cadena principal de poliéster y/o poliéter con un contenido en monómero residual menor que 1% en peso o menor que 0,1% son muy complejos de producir, dado que adicionalmente se requiere una etapa de destilación con el fin de separar el monómero residual del pre-polímero. Además, según el conocimiento de la solicitante, no se conocen pre-polímeros terminados en isocianato con una cadena principal de polisulfuro y/o politioéter y un contenido en monómero residual menor que 1% en peso o menor que 0,1% en peso.

45 En el caso de un procedimiento particularmente preferido, se utiliza un agente de curado con contenido en pre-polímero con contenido en azufre a base de 1.) politioéter, 2.) polisulfuro, 3.) copolímeros con una proporción de politioéter y/o con una proporción de polisulfuro y/o 4.) sus mezclas, estando terminados estos pre-polímeros en isocianato.

50 El problema se resuelve, además, mediante una aeronave que contiene componentes que están revestidos y/o sellados con un sistema sellante y/o con un sellante de acuerdo con la invención y/o según un procedimiento de acuerdo con la invención.

Las matrices A y/o B de acuerdo con la invención, así como el sellante pueden contener en caso necesario adicionalmente en cada caso al menos uno de los siguientes aditivos:

55 Fotoiniciador a base de una amina terciaria impedida, que puede liberar un radical de una amina terciaria no impedida.

Además, pueden utilizarse de manera ventajosa también mezclas a base de fotosensibilizadores y/o fotoiniciadores con el fin de ajustar específicamente la o las longitudes de onda de absorción del sellante. El fotosensibilizador

puede desplazar el borde de absorción y/o la zona de absorción del sistema químico.

5 Carga, en particular a base de silicato de magnesio hidrato tal como, p. ej., talco, a base de hidróxido de aluminio tal como, p. ej., $\text{Al}(\text{OH})_3$, a base de un feldespato, a base de harina de cuarzo y/o a base de un silicato de calcio y/o de aluminio, de manera particularmente preferida, al menos una carga con un tamaño de partículas predominantemente en el intervalo de 1 a 20 μm . Una adición de carga sirve para la mejora de las propiedades mecánicas. Como cargas adecuadas para la irradiación UV se han acreditado silicato de calcio, silicato de magnesio hidrato, silicato de aluminio, harina de cuarzo y/o hidróxido de aluminio tal como, p. ej., trihidrato de aluminio. Como más bien menos adecuadas para las matrices y sellantes de acuerdo con la invención se han manifestado cargas a base de CaCO_3 , TiO_2 , negro de carbono y/o BaSO_4 , así como cargas con un contenido en Fe notorio y/o un contenido de otros metales pesados.

10 Carga ligera, en particular a base de poliuretano, incluidos sus copolímeros, cera de poliamida y/o cera de poliolefina. La carga ligera sirve también para reducir la densidad. Alternativa o adicionalmente, pueden utilizarse también, además, cuerpos de relleno huecos.

15 Agentes tixotrópicos, en particular a base de feldespato, ácido silícico, sepiolita y/o bentonita. El agente tixotrópico sirve para el ajuste de las propiedades reológicas, en particular para un comportamiento tixotrópico, con el fin de poder aplicar de manera resistente una mezcla B.

Plastificante, en particular a base de un adipato, un benzoato, un citrato, un ftalato y/o un terfenilo. El plastificante sirve para la flexibilización del sellante.

20 Adhesivos, en particular a base de una resina fenólica, de un resol y/o de un silano/silano/siloxano - aquí mencionados de forma abreviada "silano" tal como, p. ej., a base de alcoxisilano organo-funcional tal como, p. ej., mercaptopropiltrimetoxisilano, meraptopropiltriethoxisilano, glicidoxipropiltrimetoxisilano, glicidoxipropiltriethoxisilano, metacriloximetiltrimetoxisilano y/o (metacriloximetil)metildimetoxisilano, y/o de un bis-silil-silano. El adhesivo sirve como promotor de la adherencia para mejorar la adherencia entre el sellante y el sustrato.

25 Agentes protectores contra el envejecimiento se emplean, en particular, a base de fenol estéricamente impedido, a base de fenilnamina y/o como los denominados fotosensibilizadores del tipo de amina impedida estéricamente a base de aminas estéricamente impedidas HALS, por ejemplo 4,6-bis(dodeciltiometil)-o-cresol, bis(oxietilen)bis-(3-(5-terc.-butil-4-hidroxim-tolil)-propionato de etileno, bis[3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato] de tiodietileno, tetraquis(3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, y/o fenilaminas tales como, p. ej., N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina. El agente protector contra el envejecimiento sirve para captar los radicales resultantes por procesos de envejecimiento de la matriz polimérica y/u otros productos de disociación, y coopera en una demora o impedimento del envejecimiento tal como, p. ej., amarilleamiento o fragilidad del sellante.

30 Captadores de agua, en particular a base de un alcoxisilano organo-funcional a base de una zeolita tal como una zeolita de álcali-aluminio y/o a base de un isocianato mono-funcional, en donde dicho isocianato mono-funcional liga químicamente primero el agua pero no puede actuar como agente de curado. El captador de agua sirve para captar el agua presente en las materias primas.

35 Agente reticulante, en particular a base de alcohol y/o poliol que ayuda preferiblemente para continuar mejorando las propiedades mecánicas.

40 Ignífugo, en particular a base de éster del ácido fosfórico, a base de polifosfato de amonio, a base de melamina, a base de hidróxido de aluminio y/o a base de hidróxido de magnesio. Los ignífugos sirven para mejorar el comportamiento de protección contra incendios del sellante tal como, p. ej., para retardar el comienzo del incendio del sellante, para finalizar espontáneamente el proceso del incendio y/o para reducir el desprendimiento de humo.

Y/o al menos un disolvente orgánico, en particular a base de un éster y/o éter tal como, p. ej., acetato de etilo y/o monopropilenglicolmonometiléter. Simplifican eventualmente la homogeneización de la mezcla líquida o muy viscosa.

45 Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención de la matriz A contiene:

50 Un polímero base con un contenido en el intervalo de 30 a 98% en peso, preferiblemente en el intervalo de 40 a 95% en peso, de 45 a 90% en peso, de 50 a 85% en peso, de 55 a 80% en peso o en el intervalo de 60 a 75% en peso de al menos un polímero/copolímero terminado en mercapto y/o un politioéter terminado en mercapto, eventualmente incluido un contenido en monómeros y/u oligómeros de 0 o en el intervalo de 0,001 a 20% en peso, que puede suponer 0 ó 0,001 a 10% en peso del polímero base.

Eventualmente, al menos un plastificante con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, de 2 a 20% en peso, de 5 a 15% en peso o de 6 a 10% en peso;

eventualmente, al menos una carga con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 50% en peso, de 2 a 40% en peso, de 5 a 30% en peso, de 10 a 20% en peso o de 6 a 15% en peso;

- eventualmente, al menos una carga ligera con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, de 3 a 25% en peso, de 5 a 20% en peso o de 8 a 15% en peso;
- eventualmente, al menos un agente tixotrópico con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,01 a 30% en peso, de 0,01 a 10% en peso, de 0,2 a 25% en peso, de 0,5 a 20% en peso, de 1 a 15% en peso, de 0,5 a 8% en peso o de 1,5 a 5% en peso, siendo posibles básicamente también cantidades mayores que 10% en peso, en particular cuando el agente tixotrópico sirve al mismo tiempo como carga y es lo suficientemente permeable para la radiación actínica rica en energía, contándose en este caso con relación con su contenido sólo en el caso de los agentes tixotrópicos;
- eventualmente, al menos un fotoiniciador que puede liberar un radical a base de amina terciaria, con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,05 a 5% en peso, de 0,1 a 4% en peso, de 0,3 a 3% en peso o de 0,6 a 2% en peso;
- eventualmente, al menos un fotosensibilizador que puede desplazar el espectro de absorción de la formulación de sellante, con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,05 a 5% en peso, de 0,1 a 4% en peso, de 0,3 a 3% en peso o de 0,6 a 2% en peso;
- eventualmente, al menos un adhesivo, con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 10% en peso, de 0,3 a 8% en peso, de 0,6 a 6% en peso, de 1 a 5% en peso, de 2 a 4% en peso o de 1,5 a 3% en peso;
- eventualmente, al menos un captador de agua, con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,5 a 2,5% en peso o de 0,5 a 1,5% en peso;
- eventualmente al menos un agente protector contra el envejecimiento con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,5 a 2,5% en peso o de 0,5 a 1,5% en peso.
- Eventualmente, al menos un ignífugo con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,5 a 40% en peso o de 0,5 a 10% en peso.
- Eventualmente, al menos un agente reticulante, en particular a base de alcohol y/o poliol que ayuda preferiblemente a continuar mejorando las propiedades mecánicas, con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 10% en peso o de 0,5 a 6% en peso.
- Y eventualmente al menos un disolvente orgánico a base de un éster y/o éter con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 15% en peso o de 2 a 90% en peso.
- Una mezcla homogénea de la matriz A puede alcanzarse, por ejemplo, mediante el uso de un disolvente de vacío.
- Preferiblemente, el agente de curado de acuerdo con la invención contiene:
- Al menos un isocianato con un contenido total en el intervalo de 20 a 100, de 30 a 98, de 40 a 95, de 50 a 90% en peso, de 60 a 85 o de 70 a 80% en peso. El isocianato presenta en este caso, preferiblemente, un contenido en NCO en el intervalo de 1 a 55% en peso de NCO, en el intervalo de 4 a 40% en peso o de 15 a 25% en peso.
- Eventualmente, al menos un fotoiniciador que puede liberar un radical a base de amina terciaria, con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 1 a 90% en peso, en el intervalo de 2 a 50% en peso o en el intervalo de 3 a 20% en peso.
- Eventualmente, al menos un fotosensibilizador con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 1 a 90% en peso o en el intervalo de 2 a 50% en peso o en el intervalo de 3 a 20% en peso.
- Eventualmente, al menos un agente tixotrópico con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,01 a 10% en peso o de 0,5 a 5% en peso. Además, puede ser ventajoso que el agente de curado contenga también un agente tixotrópico tal como, p. ej., a base de ácido silícico pirógeno, dado que éste se ha acreditado como un buen agente para el ajuste de las propiedades de flujo del agente de curado.
- Eventualmente, al menos un agente reticulante, en particular a base de alcohol y/o poliol que ayuda preferiblemente a continuar mejorando las propiedades mecánicas, con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 10% en peso o de 0,5 a 6% en peso.
- Y eventualmente al menos un disolvente orgánico a base de un éster y/o éter, con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 15% en peso o de 2 a 10% en peso.
- Una mezcla homogénea del agente de curado puede alcanzarse, por ejemplo, mediante el uso de un disolvente de vacío.
- Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención de la mezcla B y/o el sellante formado a partir de la misma contiene:

Al menos un polímero base con un contenido en el intervalo de 20 a 97% en peso antes de la reacción de reticulación con el agente de curado basado en isocianato, preferiblemente en el intervalo de 40 a 95% en peso, de 45 a 90% en peso, de 50 a 85% en peso, de 55 a 80% en peso o en el intervalo de 60 a 75% en peso de al menos un polímero terminado en mercapto y/o un politioéter terminado en mercapto.

- 5 Al menos un polímero base con un contenido en el intervalo de 20 a 97% en peso después de la reacción de reticulación con el agente de curado basado en isocianato, preferiblemente en el intervalo de 40 a 95% en peso, de 45 a 90% en peso, de 50 a 85% en peso, de 55 a 80% en peso o en el intervalo de 60 a 75% en peso que, después de la reacción de reticulación con isocianato, es un polímero/copolímero de tiouretano, en donde a partir de la reacción de reticulación con al menos un polioliol, también puede estar contenido un polímero/copolímero a base de poliuretano en una pequeña proporción y/o puede estar unido en la red.

Al menos un fotoiniciador que puede liberar un radical a base de amina terciaria, con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,05 a 5% en peso, de 0,1 a 4% en peso, de 0,3 a 3% en peso o de 0,6 a 2% en peso y/o los radicales y/o los compuestos que resultan poco tiempo después de ello con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,05 a 5% en peso, de 0,1 a 4% en peso, de 0,3 a 3% en peso o de 0,6 a 2% en peso.

- 15 Eventualmente, al menos un fotosensibilizador con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,05 a 5% en peso, de 0,1 a 4% en peso, de 0,3 a 3% en peso o de 0,6 a 2% en peso.

Al menos un isocianato con un contenido total en el intervalo de 20 a 100, de 30 a 98, de 40 a 95, de 50 a 90% en peso, de 60 a 85 o de 70 a 80% en peso.

- 20 Eventualmente, al menos una carga con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 50% en peso, de 2 a 40% en peso, de 5 a 30% en peso, de 10 a 20% en peso o de 6 a 15% en peso;

eventualmente, al menos una carga ligera con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, de 3 a 25% en peso, de 5 a 20% en peso o de 8 a 15% en peso;

- 25 eventualmente, al menos un agente tixotrópico con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,01 a 30% en peso, de 0,01 a 10% en peso, de 0,2 a 25% en peso, de 0,5 a 20% en peso, de 1 a 15% en peso, de 0,5 a 8% en peso o de 1,5 a 5% en peso, siendo posibles básicamente también cantidades mayores que 10% en peso, en particular cuando el agente tixotrópico sirve al mismo tiempo como carga y es lo suficientemente permeable para la radiación actínica rica en energía, contando en este caso con relación con su contenido sólo como agente tixotrópico;

- 30 eventualmente, al menos un plastificante con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, de 2 a 20% en peso, de 5 a 15% en peso o de 6 a 10% en peso;

eventualmente, al menos un adhesivo con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 10% en peso, de 0,3 a 8% en peso, de 0,6 a 6% en peso, de 1 a 5% en peso, de 2 a 4% en peso o de 1,5 a 3 en peso;

eventualmente, al menos un captador de agua con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,5 a 2,5% en peso o de 0,5 a 1,5% en peso;

- 35 eventualmente, al menos un agente protector contra el envejecimiento con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,5 a 2,5% en peso o de 0,5 a 1,5% en peso.

Y eventualmente, al menos un disolvente orgánico a base de un éster y/o éter, con un contenido total de 0% en peso o en el intervalo de 0,1 a 15% en peso o de 2 a 10% en peso.

- 40 Una mezcladura homogénea de la mezcla B puede alcanzarse, por ejemplo, utilizando un mezclador de cartuchos Techkit o un mezclador estático ("side by side" o como "bulk mixer").

La relación ponderal de polímero base terminado en mercapto a compuestos basados en isocianato en el agente de curado se encuentra, sin tener en cuenta los contenidos de otros compuestos de las respectivas composiciones, preferiblemente en el intervalo de 100 : 3 a 100 : 50, de manera particularmente preferida en el intervalo de 100 : 4 a 100 : 25, de 100 : 5 a 100 : 15 o de 100 : 6 a 100 : 12.

- 45 La relación ponderal de la o las mezclas parciales de la matriz A al agente de curado basado en isocianato se encuentra, teniendo en cuenta los contenidos de otros compuestos de las respectivas composiciones, preferiblemente en el intervalo de 100 : 3 a 100 : 30, de manera particularmente preferida, en el intervalo de 100 : 4 a 100 : 25, de 100 : 5 a 100 : 15 o de 100 : 6 a 100 : 12.

- 50 La relación de peso molecular de la o las mezclas parciales de la matriz A al agente de curado basado en isocianato se encuentra, teniendo en cuenta los contenidos adicionales de las composiciones respectivas, preferiblemente en el intervalo de 0,6 : 1 a 5 : 1, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,8 : 1 a 4 : 1, de 0,9 : 1 a 3 : 1 o de 1 : 1 a 2 : 1.

La relación ponderal de polímero base terminado en mercapto a fotoiniciador se encuentra, sin tener en cuenta otros contenidos de las respectivas composiciones, preferiblemente en el intervalo de 100 : 0,1 a 100 : 5, de manera particularmente preferida en el intervalo de 100 : 0,5 a 100 : 4, de 100 : 0,8 a 100 : 3 o de 100 : 1 a 100: 2.

- 5 La relación de peso molecular de grupos mercapto o grupos isocianato se encuentra, sin tener en cuenta otros contenidos ni grupos de las respectivas composiciones, preferiblemente en el intervalo de 1 : 0,8 a 1 : 2, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 : 0,9 a 1 : 1,5, de 1 : 0,95 a 1 : 0,3 o de 1 : 0,98 a 1 : 1,2.

- 10 Preferiblemente, la mezcla B de acuerdo con la invención, el sellante de acuerdo con la invención y el sistema sellante de acuerdo con la invención presentan un polímero base terminado en mecarptano a base de poliéter, politioéter, polisulfuro, sus copolímeros y/o sus mezclas, al menos un fotoiniciador a base de amina terciaria estéricamente impedida y al menos un isocianato, así como, eventualmente, al menos un aditivo. El al menos un aditivo puede ser preferiblemente en cada caso al menos uno que se elige del grupo consistente en fotosensibilizadores, cargas, cargas ligeras, agentes tixotrópicos, plastificantes, adhesivos, agentes protectores contra el envejecimiento, captadores de agua, ignífugos, agentes reticulantes y disolventes orgánicos.
- 15 Preferiblemente, como carga está contenido silicato de magnesio hidrato, silicato de aluminio, hidróxido de aluminio tal como, p. ej., trihidrato de aluminio y/o silicato de calcio. Una parte de estos componentes principales y eventualmente también una parte de estos aditivos puede estar contenida también la matriz A y/o en el agente de curado.

Las masas de acuerdo con la invención presentan preferiblemente las siguientes propiedades:

- 20 Las matrices, mezclas B y sellantes de acuerdo con la invención presentan habitualmente la mayoría, sino todas las propiedades mencionadas en lo que sigue:

la viscosidad dinámica de las matrices A y mezclas B de acuerdo con la invención se encuentra preferiblemente entre 1 a 2500 Pa.s o entre 10 y 1800 Pa.s, determinada según la norma DIN 65262-1, medida con un viscosímetro Brookfield a 23°C, con husillo 7 a 2 hasta 10 rpm.

- 25 La irradiación UV tiene lugar preferiblemente en función del grosor de capa y/o de la fuente de UV a lo largo de un espacio de tiempo de 1 s a 5 min, preferiblemente de 5 s a 3 min o de 10 s a 1 min. El tiempo exento de pegajosidad del sellante, determinado según la norma DIN 65262-1, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1 s a 5 min, en particular en función del grosor de capa y a menudo se encuentra en el intervalo de 0,3 a 3 min o de 1 a 2 min a partir del comienzo de la irradiación UV.

- 30 Un tiempo de tratamiento de las mezclas B y los sellantes de acuerdo con la invención, determinado según la norma DIN 65262-1, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 24 horas - entre otros, en función de la cantidad de fotoiniciador de la matriz a irradiar, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 a 6 o de 1 a 2 horas.

La mezcla B no endurecida se distingue, en particular, porque - en particular en función de la concentración del fotoiniciador - presenta un tiempo de tratamiento correspondiente a la norma DIN 65262-1, en el intervalo de 0,5 a 12 horas.

- 35 Un sellante que se prepara según el procedimiento de acuerdo con la invención presenta/presentaba preferiblemente un tiempo libre de pegajosidad - en particular también en función de la concentración de fotoiniciador - de manera correspondiente a la norma DIN 65262-1 en el intervalo de 0,05 a 5 minutos después del comienzo de la irradiación actínica rica en energía.

- 40 El tiempo de curado a fondo o el tiempo de alcanzar la dureza Shore A de 30, determinado según la norma ISO 7619, se encuentra en los sellantes de acuerdo con la invención preferiblemente - entre otros en función de la cantidad de fotoiniciador y/o del grosor de capa - en el intervalo de 1 a 960 min, preferiblemente en el intervalo de 5 a 300 min, de manera particularmente preferida en el intervalo de 10 a 60 min.

La densidad de las matrices, mezclas B y sellantes de acuerdo con la invención, determinada según la norma ISO 2781, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,9 a 1,6 g/cm³ y, a menudo, en el intervalo de 1,2 a 1,5 g/cm³.

- 45 Los sellantes de acuerdo con la invención presentan preferiblemente una dureza Shore A, determinada según la norma ISO 7619 y medida 2 semanas después de la irradiación UV, en el caso de almacenamiento al aire a 23 ± 2°C y 50 ± 5% de humedad relativa del aire, en el intervalo de 20 a 80, de manera particularmente preferida en el intervalo de 30 a 60, de manera particularmente preferida en el intervalo de 40 a 55.

- 50 El alargamiento de rotura de los sellantes de acuerdo con la invención, determinado según la norma ISO 37 y medido 2 semanas después de irradiación UV en el caso de almacenamiento al aire a 23 ± 2°C y 50 ± 5% de humedad relativa del aire, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 100 a 1000%, de manera particularmente preferida en el intervalo de 200 a 800% o de 300 a 600%.

El alargamiento de rotura de los sellantes de acuerdo con la invención, determinado según la norma ISO 37 y medido después de 168 horas a 60°C con almacenamiento en combustible con el tipo de combustible Jet A1 se

encuentra preferiblemente en el intervalo de 100 a 800%, de manera particularmente preferida en el intervalo de 200 a 600% o de 300 a 500%.

- 5 El alargamiento de rotura de los sellantes de acuerdo con la invención, determinado según la norma ISO 37 y medido después de 300 horas a 100°C de almacenamiento en combustible con el tipo de combustible Jet A1 se encuentra preferiblemente en el intervalo de 100 a 700%, de manera particularmente preferida en el intervalo de 200 a 600% o de 400 a 500%.

El alargamiento de rotura de los sellantes de acuerdo con la invención, determinado según la norma ISO 37 y medido después de 1000 horas a 35°C en almacenamiento en agua, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 100 a 700%, de manera particularmente preferida en el intervalo de 200 a 500% o de 250 a 350%.

- 10 La resistencia al pelado de los sellantes de acuerdo con la invención sobre aleación de aluminio 2024 T3, determinada según la norma DIN 65262-1, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 60 a 350 N/25 mm, de manera particularmente preferida en el intervalo de 100 a 250 N/25 mm o de 160 a 200 N/25 mm.

- 15 La resistencia al pelado de los sellantes de acuerdo con la invención sobre barnices tales como, p. ej., sobre barnices de fondo con contenido en disolvente tales como, p. ej., barniz de fondo epoxi 37035 A de Akzo Nobel Aerospace Coatings, sobre barnices de fondo acuosos tales como, p. ej., aquellos a base de epóxido tales como Seevenax® 313-01 y Seevenax® 313-02 de Mankiewicz, sobre barnices de cubrición tales como, p. ej., sobre barnices de cubrición acuosos de base epóxido tal como Seevenax® 313-01 de Mankiewicz, sobre Finish F 70-A de Mapaero y/o sobre barnices de cubrición con contenido en disolventes a base de poliuretano tales como Aerodur® 21-100 de Akzo Nobel y Alexit® 406-22 de Mankiewicz, determinada según la norma DIN 65262-1, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 50 a 350 N/25 mm, de manera particularmente preferida en el intervalo de 100 a 300 N/25 mm o de 170 a 210 N/25 mm.

- 25 La resistencia a la tracción de los sellantes de acuerdo con la invención, determinada según la norma ISO 37 y medida 2 semanas después de irradiación UV en el caso de almacenamiento al aire a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa del aire, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3,5 MPa, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 a 3 MPa o de 1,8 a 2,7 MPa.

La resistencia a la tracción de los sellantes de acuerdo con la invención, determinada según la norma ISO 37 y medida después de 168 horas a 60°C de almacenamiento en combustible del tipo Jet A1, se encuentra en el intervalo de 0,5 a 3 MPa, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 a 2,5 o de 1,5 a 2 MPa.

- 30 La resistencia a la tracción de los sellantes de acuerdo con la invención, determinada según la norma ISO 37 y medida después de 300 horas a 100°C de almacenamiento en combustible del tipo Jet A1, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3 MPa, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 a 2 MPa o de 0,8 a 1,1 MPa.

- 35 La resistencia a la tracción de los sellantes de acuerdo con la invención, determinada según la norma ISO 37 y medida después de 1000 horas a 35°C de almacenamiento en agua, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3 MPa, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 a 2 MPa o de 1,5 a 1,7 MPa.

El sistema sellante de acuerdo con la invención y/o el sellante de acuerdo con la invención presentan preferiblemente una dureza Shore A de al menos 10, medida durante 5 a 600 min después de irradiación actínica rica en energía, y una dureza Shore A en el intervalo de 30 a 60, medida 2 semanas después de la irradiación actínica rica en energía.

- 40 Y/o la flexibilidad al frío de los sellantes de acuerdo con la invención, para cuya determinación el sellante, en particular en forma de una película, se almacena después de la irradiación actínica rica en energía durante 2 semanas a una temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa del aire, a continuación se enfría brevemente hasta una temperatura de $-55 \pm 2^\circ\text{C}$, a esta baja temperatura se dobla en un ángulo de 30° y después se examina visualmente a la temperatura ambiente en cuanto a la aparición de puntos defectuosos según la prescripción de examen interna de la casa. Según ello, los sellantes de acuerdo con la invención no presentan preferiblemente fisuras ni tampoco otros puntos defectuosos que se hayan formado por la flexión a baja temperatura.

El sistema sellante de acuerdo con la invención y/o el sellante de acuerdo con la invención presentan preferiblemente después del endurecimiento completo las siguientes propiedades:

- 50 ninguna fisura ni otros puntos defectuosos en el sellante que se hayan formado en la determinación de la flexibilidad a baja temperatura mediante una flexión en un ángulo de 30° a una temperatura de $-55 \pm 2^\circ\text{C}$,

una resistencia a la tracción en el intervalo de 0,5 a 2,8 MPa, después de 168 horas de almacenamiento en combustible a una temperatura de 60°C, después de 300 horas de almacenamiento en combustible a una temperatura de 100°C y después de 1000 horas de almacenamiento en agua a una temperatura de 35°C,

un alargamiento de rotura en el intervalo de 100 a 800% después de 168 horas de almacenamiento en combustible a una temperatura de 60°C, después de 300 horas de almacenamiento en combustible a una temperatura de 100°C y después de 1000 horas de almacenamiento en agua a una temperatura de 35°C, y/o

- 5 una densidad en el intervalo de 1,00 a 1,45 g/cm³.

El sistema sellante de acuerdo con la invención y/o el sellante de acuerdo con la invención presentan preferiblemente, después del endurecimiento completo, las siguientes propiedades:

una resistencia a la tracción en el intervalo de 0,5 a 3 MPa,

un alargamiento de rotura en el intervalo de 100 a 900% y/o

- 10 una resistencia al pelado en el intervalo de 50 a 300 N/25 mm.

La resistencia al pelado se determina en este caso, en particular, en sustratos de aluminio o aleaciones de aluminio, de titanio o aleaciones de titanio, de aceros nobles, de materias compuestas tales como, p. ej., material sintético reforzado con fibras de carbono CFK y/o en sustratos barnizados que están barnizados, p. ej., con al menos un barniz de fondo y/o barniz de cubrición con contenido en disolvente o acuoso, en particular a base de barniz de epoxi, de poliéster o poliuretano.

- 15

Otros efectos sorprendentes y ventajas:

Los fotoiniciadores, que liberan amina terciaria, desencadenan también en el caso de la irradiación actínica rica en energía, de manera sorprendente, también la reacción química de isocianatos con mercaptanos y/o la aceleran, p. ej., cuando la mezcla de acuerdo con la invención de la mezcla B se expone a luz UV.

- 20 Era sorprendente que un fotoiniciador que sólo libera pequeñas cantidades de radical amina terciaria, proporcione cantidades suficientes de actividad catalítica para el endurecimiento de sellantes.

Era sorprendente que muchas veces ya una cantidad tan pequeña tal como, p. ej., 0,1% en peso de fotoiniciador en la mezcla B fuese también suficiente para una activación catalítica para puntos ocultos, puntos en la parte trasera y taladros.

- 25 Era sorprendente que con el sistema de sellante encontrado fuese posible tanto el endurecimiento de grandes grosores de capa de hasta un grosor de capa de hasta aproximadamente 7 mm, como también el curado acelerado hasta aproximadamente este grosor de capa.

En este caso, se comprobó sorprendentemente que en particular isocianatos basados en MDI actúan de manera particularmente eficiente.

- 30 Aparentemente, por primera vez se describen sellantes que curan en superficie de manera particularmente rápida, y elaborables durante tiempo de este tipo.

Aparentemente, por primera vez se describen sellantes que curan en superficie de manera particularmente rápida e incluso que trabajan por orden ("on demand") de este tipo.

- 35 Sorprendentemente, se comprobó que con tiempos de tratamiento predeterminados se alcanzan tiempos libre de pegajosidad extremadamente cortos y en comparación con el estado de la técnica, también tiempos de curado a fondo extremadamente cortos.

Sorprendentemente, se comprobó que los sellantes de acuerdo con la invención para el comienzo del curado se contentan muchas veces con dosis de UV muy bajas, es decir, con una dosis UV a partir de aproximadamente 500 mJ/cm².

- 40 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención pueden curarse tanto capas de sellantes particularmente delgadas, p. ej., de 0,1 a 0,5 µm, como capas particularmente gruesas de 3 a 7 mm con luz UV, de modo que puede ser curado un intervalo de aproximadamente 0,1 a 7 mm. En este caso, los sellantes pueden aplicarse o bien estar aplicados tanto de forma plana como también a modo de cordón.

- 45 El procedimiento de revestimiento de acuerdo con la invención se adecua, en particular, para la industria aeronaval, pero también puede emplearse en general allí donde sean necesarios y/o ventajosos un curado a fondo rápido y, ante todo, un curado de la superficie muy rápido con un tiempo de tratamiento relativamente largo del sellante.

- 50 El procedimiento de revestimiento de acuerdo con la invención se adecua, en particular, para el sellado de elementos de construcción tales como, p. ej., de tanques y zonas a sellar tales como, p. ej., adoquinados tales como en gasolineras e instalaciones químicas, para la unión de elementos de construcción superpuestos tales como, p. ej., chapas, películas y otros sustratos, para el relleno de cavidades y espacios intermedios, para el revestimiento,

en particular de materiales metálicos y de materiales compuestos tales como, p. ej., materiales sintéticos reforzados con fibras de carbono o reforzados con fibras de vidrio, para el alisamiento aerodinámico y para la compactación así como protección frente a la corrosión en puntos en donde, p. ej., en las zonas de taladros, las capas protectoras frente a la corrosión de los elementos metálicos se hayan dañado o eliminado. También puede cumplir una función portante, p. ej., durante el transporte.

Los procedimientos de acuerdo con la invención se adecúan, en particular, para el uso en la industria del transporte tal como, p. ej., en la construcción de automóviles, en la construcción de vehículos sobre raíles, en la construcción de barcos, en la construcción de aeronaves o en la construcción de vehículos espaciales, en la construcción de aparatos y máquinas, en la industria de la construcción o para la fabricación de muebles.

El sistema sellante de acuerdo con la invención, la matriz A de acuerdo con la invención, el agente de curado de acuerdo con la invención, la mezcla B de acuerdo con la invención y/o el sellante de acuerdo con la invención se adecúan, en particular, para el uso para la construcción y para el mantenimiento de aeronaves y vehículos espaciales, de automóviles y vehículos sobre raíles, en la construcción de barcos, en la construcción de aparatos y máquinas, en la industria de la construcción, p. ej., para el sellado de soleras, p. ej., en gasolinera e instalaciones químicas, así como en calidad de resina de moldeo o para la producción de resinas de moldeo para la electrotécnica y electrónica.

Ejemplos y Ejemplos Comparativos

El objeto de la invención se explica a continuación con mayor detalle con ayuda de ejemplos de realización.

Prescripción general de preparación y de examen de los sellantes de acuerdo con la invención,

La matriz A de acuerdo con la invención se preparó mezclando primeramente polímeros de polisulfuro tales como, p. ej., Thiokol® LP12, Thioplast® G10 y/o Thioplast® G131, material de tamiz molecular a base de zeolita Purmol 3ST, al menos un fotoiniciador a base de α -aminocetonas, al menos un fotosensibilizador tal como, p. ej., benzofenona y/o isopropiltioxantona, un agente tixotrópico tal como, p. ej., a base de sepiolita y un adhesivo tal como, p. ej., a base de una resina fenólica o a base de alcoxisilano organo-funcional durante 10 minutos bajo un vacío de < 50 mbar o incluso de < 10 mbar y bajo enfriamiento de un disolvedor planetario con agua de refrigeración a un número de revoluciones de aprox. 2000 rpm. A continuación, se añadieron las cargas restantes tales como, p. ej., a base de hidratos de silicato de magnesio, silicatos de aluminio, silicatos de calcio, poliamidas y/o ceras de polietileno y un agente protector contra el envejecimiento tal como, p. ej., a base de éster del ácido fosforoso y se dispersó durante otros 10 a 20 minutos bajo un vacío de < 50 mbar o incluso de < 10 mbar mediante un disolvedor planetario con un número de revoluciones de aprox. 2000 rpm. Los polisulfuros, politioéteres y sus copolímeros utilizados estaban siempre terminados en mercapto.

Para una buena dispersión de la matriz son adecuados, en particular, los intervalos de números de revoluciones de 500 a 2200 rpm y tiempos de 10 a 60 minutos, en función de la composición, propiedades reológicas y dotación de aparatos.

El endurecedor de acuerdo con la invención (mezcla parcial II) se preparó mezclando el diisocianato de difenilmetano monomérico, el poliisocianato y/o el pre-polímero terminado en isocianato con el agente tixotrópico a base de ácido silícico pirógeno Aerosil® R202 bajo un vacío de < 50 mbar o incluso de < 10 mbar mediante un disolvedor planetario con un número de revoluciones de aprox. 2000 rpm. Los datos de los pesos moleculares son valores aproximados.

Para la compresión, el relleno y/o el revestimiento de piezas de construcción y para la fabricación de probetas, se mezclaron las mezclas parciales I y II en relación de mezcladura, p. ej., de 100 : 6 y, a continuación, se activaron mediante irradiación actínica rica en energía. Los sellantes de acuerdo con la invención endurecían también sin irradiación actínica rica en energía, en donde, en función del grosor de capa era necesario entonces, sin embargo, un tiempo en el intervalo de 24 a 168 horas a grosores de capa en el intervalo de 0,2 a 6 mm para el curado a fondo.

Las propiedades mecánicas de los sellantes tales como, p. ej., dureza Shore A, determinada según la norma ISO 7619, resistencia a la tracción y alargamiento de rotura determinados según la norma ISO 37, resistencia al pelado determinada según la norma DIN 65262-1, se determinaron, después de almacenar el sellante durante 14 días al aire a una temperatura ambiente de 23°C y a una humedad relativa del aire de 50%. En este caso, después de la mezcladura de la matriz A con el endurecedor al aire, se aplicó la mezcla B inmediatamente sobre un sustrato e inmediatamente después se irradió con radiación actínica rica en energía. A partir de entonces se almacenó al aire. Después del almacenamiento al aire, tuvo lugar a continuación de ello un almacenamiento en otros diferentes medios - véanse las Tablas 5, 7, 10, 12 y 14.

Para la activación del sellante se utilizó, por lo regular, un radiador de superficie UV con una lámpara de Hg dotada de Fe a una potencia de 400 W. En este caso, son adecuadas todas las fuentes de luz UV comercialmente adquiribles, incluidas diodos emisores de luz UV y lámparas de fluorescencia o fuente de radiación de electrones para el curado de los revestimientos actínicamente activables. Preferiblemente, los sellantes, que se aplican/están aplicados a elevados grosores de capa, en particular a un grosor de capa de 1 a 6 mm, curan a una longitud de onda

en el intervalo de 315 a 600 nm tal como UVA y/o UVVIS, mientras que los sellantes con aplicaciones menores de grosor de capa, en particular a 0,1 hasta 1 mm, son mejor curables preferiblemente a una longitud de onda en el intervalo de 100 a 315 nm tal como UVC y/o UVB.

- 5 En el caso de la activación UV del sellante se midieron los parámetros UV recogidos en la Tabla 3. Un curado a fondo completo y un rápido tiempo libre de pegajosidad del sellante se alcanzaron tanto a dosis UV elevadas de la radiación UV mediante un radiador de superficie de Hg dotado de Fe como también de dosis UV bajas de la radiación UV mediante un radiador UV-LED.

Tabla 3: Parámetros UV para la activación del sellante y su efecto

Parámetro UV / radiador UV		Radiador de superficie de Fe de 400 W	Radiador puntual de Ga de 200 W	Radiador de UV-LED de 100 W
Dosis UV [mJ/cm ²]	UV total	6098	1037	520
	UVVIS	1965	497	250
	UVA	3256	540	270
	UVB	868	0	0
	UVC	9	0	0
Intensidad UV [mW/cm ²]	UV total	235	41	23
	UVVIS	75	23	14
	UVA	125	18	9
	UVB	35	0	0
	UVC	0	0	0
Distancia al radiador 10 cm, tiempo de irradiación 30 s, grosor de capa 2 mm*				
* datos aproximativos para la presente solicitud				

- 10 Las recetas recogidas en la Tabla 4 de los ejemplos de acuerdo con la invención se prepararon con el fin de determinar la influencia de la cantidad de fotoiniciador sobre las propiedades de tratamiento de la matriz A, de la mezcla B así como del sellante de curado sobre las propiedades mecánicas del sellante. Las matrices A de acuerdo con la invención como mezclas parciales I y las composiciones de agente de curado como mezclas parciales II se prepararon, como también en todos los otros Ejemplos y Ejemplos Comparativos, de manera correspondiente a la
- 15 prescripción arriba mencionada. Las dos mezclas parciales se mezclaron homogéneamente en una relación en masa, p. ej., de 100 : 6, se aplicaron en un grosor de capa de 2 mm sobre chapas de una aleación de aluminio mediante extrusión a partir de un cartucho mezclador a aprox. 23°C y, a continuación, se irradiaron con un radiador de superficie UV dotado de Fe a longitudes de onda en el intervalo de 300 a 600 nm, a una dosis UV de aprox. 6.000 mJ/cm² y a una intensidad UV de 200 mW/cm² a una distancia de 10 cm a lo largo de 30 s. En este caso, el
- 20 revestimiento que se curaba se calentó ligeramente, no alcanzándose 60°C.

A continuación, los sellantes curados se retiraron del molde de examen y se almacenaron al aire a lo largo de 2 semanas a 23 ± 2°C a 50 ± 5% de humedad relativa del aire antes de determinar las propiedades mecánicas tales como, p. ej., alargamiento, resistencia al pelado y resistencia a la tracción.

- 25 Como fotoiniciador 1 se empleó 2-dimetilamino-2-(4-metil-bencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona. Como fotoiniciador 2 se utilizó 2-bencil-2-dimetil-amino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1. Como fotoiniciador 3 se empleó 2-metil-1[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona. Mientras que el fotoiniciador 4 presenta una base de alfa-hidroxiketona, el fotoiniciador 5 es a base de óxido de fosfina y el fotoiniciador 6 es a base de formiato de metilbenzoilo. Como adhesivo 2 se añadió adhesivo 2: mercaptopropiltrimetoxisilano y como adhesivo 3 (metacriloximetil)metil-dimetoxisilano. Como carga ligera 4 se utilizaron microesferas huecas a base de copolímeros de cloruro de vinilideno-acrilonitrilo. Como pre-polímero terminado en isocianato - véanse los Ejemplos B12, B21, B24 y B26 - se empleó uno a base de HDI, MDI o TDI con un peso molecular de aproximadamente 500 a 3000 g/mol. El pre-polímero terminado en MDI de B12 tenía una cadena principal de polisulfuro y un contenido en monómero residual de MDI de aproximadamente en el intervalo de 0,8 y 5% en peso. Los sellantes de los Ejemplos Comparativos VB se pueden adquirir en el comercio y se adquirieron en forma mezclada, pero no curados con
- 30 radiación actínica rica en energía. En el caso de los datos con respecto a los polisulfuros se indican los intervalos
- 35

predominantes de los pesos moleculares. Las composiciones de los Ejemplos Comparativos VB1 a VB3 no contienen aditivos de un fotoiniciador y de un endurecedor a base de isocianato.

Tabla 4: Composición de las masas de los Ejemplos B1 a B5 y de los Ejemplos Comparativos VB1 a VB3

Contenido en % en peso / Ejemplo - Ejemplo Comp.	B1	B2	B3	B4	B5	VB1	VB2	VB3
Mezcla parcial I = matriz A								
Matriz Naftoseal® MC-...*						100 MC- 780 B-1/2	100 MC- 238 B-1/4	100 MC- 780 C-60
Polisulfuro de cadena larga (3900-4400 g/mol)	71,5	70,8	70,4	69,6	70,4			
Fotoiniciador 1	0,1	0,8	1,2	2,0				
Fotoiniciador 2					1,2			
Fotosensibilizador 1: benzofenona	1,0	1,0	1,0	1,0				
Fotosensibilizador 2: isopropiltioxantona					1,0			
Carga aluminosilicato	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0			
Adhesivo resina fenólica	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0			
Agente tixotrópico sepiolita	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0			
Captador de agua zeolita basada en NaAl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0			
Agente protector contra el envejecimiento éster del ácido fosforoso	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4			
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100
Mezcla parcial II – agente de curado								
Isocianato mon. a base de MDI de 335 g/mol	95	95	95	95	95			
Agente tixotrópico ácido silícico pirógeno	5	5	5	5	5			
Naftoseal® MC-...agente de curado*						100 MC- 780 B-1/2	100 MC- 238 A-1/2	100 MC- 780 C-60
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100
Relación de mezcladura matriz A: agente de curado	100:6	100:6	100:6	100:6	100:6	100:10	100:12	100:10
* Productos de Chemetall GmbH								

Tabla 5: Curado y propiedades de los sellantes de los Ejemplos B1 a B5 y de los Ejemplos Comparativos VB1 a VB3; TA = temperatura ambiente

Propiedades / Ejemplo - Ejemplo Comp.	B1	B2	B3	B4	B5	VB1	VB2	VB3
Densidad [g/cm ³]	1,42	1,41	1,43	1,43	1,42	1,1	1,5	1,35
Tiempo de tratamiento [min]	1440	180	60	30	60	30	15	3.600
Tiempo libre de pegajosidad [min]	2	2	2	2	2	240	50-120	60.000
Tiempo de curado a fondo para dureza inicial Shore A 30 [min]	720	60	40	20	40	480	90-240	86.400-100.800
Dureza Shore A después de 14 días TA	45	44	43	45	44	50	60	50
Resistencia a la tracción [MPa] después de 14 días TA	1,90	2,10	2,52	2,65	2,45	1,5-2,2	2,2	1,5-2,2
Alargamiento [%] después de 14 días TA	266	300	400	466	388	300-400	430	300-400
Pelado [N/25 mm] después de 14 días TA	125	168	184	193	189	120-150	180	120-150
Resistencia a la tracción [MPa] después de 168 h 60°C almacenamiento en combustible	1,23	1,54	2,20	2,31	2,26	1,5-2,0	1,8-2,0	1,5-2,0
Alargamiento [%] después de 168 h 60°C almacenamiento en combustible	285	332	440	487	467	300-400	270-300	300-400
Resistencia a la tracción [MPa] después de 300 h 100°C almacenamiento en combustible	0,41	0,46	0,95	1,02	0,93	1,5-2,0	1,8-2,0	1,5-2
Alargamiento [%] después de 300 h 100°C almacenamiento en combustible	750	732	467	496	453	300-400	270-400	300-400
Resistencia a la tracción [MPa] después de 1000 h 35°C almacen. en H ₂ O	1,10	1,75	2,10	2,31	2,15	1,0-1,5	1,8-2,0	1,0-1,2
Alargamiento [%] después de 1000 h 35°C almacenamiento en H ₂ O	230	287	303	315	310	300-400	400-500	300-350
Variación del volumen [%] según norma DIN EN ISO 10563	-1,8	-1,9	-2,0	-2,1	-2,0	-3,0	-3,8	-5,4

- 5 Sorprendentemente, se comprobó que los fotoiniciadores a base de α -aminocetonas que, por lo demás, se utilizan convencionalmente para el curado en los radicales de acrilatos y metacrilatos, condujo a una poliadición entre el polímero/copolímero con contenido en azufre de la mezcla parcial I y el agente de curado a base de isocianato de la mezcla parcial II y, con ello, a un curado del sellante después de la irradiación UV. Además, en el espacio de unos pocos segundos o a lo más tardar en el espacio de 2 minutos después de la irradiación UV se formó una capa libre de pegajosidad directamente en la superficie del sellante, penetrando rápidamente la capa libre de pegajosidad y siendo cada vez más gruesa. De este modo, era posible un muy rápido curado de la superficie y un curado a fondo acelerado, es decir, el tiempo para alcanzar la Shore A-30, "por orden", mientras que el tiempo de tratamiento de las matrices B de acuerdo con la invención eran iguales o claramente mayores que el tiempo de tratamiento de un sellante convencional de rápido curado (VB1 a VB3).
- 10

Era sorprendente que la cantidad de fotoiniciador no tuviera influencia alguna sobre el tiempo libre de pegajosidad,

sino sólo sobre el tiempo de curado a fondo, lo cual se ha de explicar evidentemente debido a que en la superficie del sellante, la irradiación UV coopera en la formación de amina terciaria libre más que en la profundidad y que, con ello, también son suficientes pequeñas cantidades de fotoiniciador con el fin de formar una capa libre de pegajosidad.

- 5 Mediante la variación de la concentración de fotoiniciador pudo controlarse bien el tiempo de tratamiento del sellante de acuerdo con la invención, aumentando el tiempo de curado a fondo proporcionalmente a un tiempo de tratamiento prolongado.

Sorprendentemente, el sellante de acuerdo con la invención mostró buenas propiedades mecánicas también después de almacenamiento en diferentes medios y a temperatura elevada tal como, p. ej., almacenamiento en agua a 35°C o almacenamiento en combustible a 60°C o 100°C.

- 10

Un aumento de la concentración de fotoiniciador condujo a valores de la resistencia de tracción y de alargamiento mejores, tanto a la temperatura ambiente como también después de almacenamiento en diferentes medios.

La elección del fotosensibilizador no tenía influencia alguna sobre las propiedades de tratamiento y ni sobre las propiedades mecánicas del sellante de acuerdo con la invención.

- 15 Las composiciones de los sellantes de acuerdo con la invención recogidas en la Tabla 6 se prepararon con el fin de determinar la influencia de la longitud de la cadena de los polímeros de polisulfuro, la influencia del adhesivo y la influencia de los distintos endurecedores sobre las propiedades de tratamiento y sobre las propiedades mecánicas. Los sellantes de acuerdo con la invención como mezclas parciales I, las composiciones de agente de curado como mezclas parciales II y las composiciones de los Ejemplos Comparativos se prepararon de manera correspondiente a la prescripción arriba mencionada. Las dos mezclas parciales se mezclaron en una relación ponderal correspondiente a la Tabla 4, se aplicaron en un grosor de capa de 2 mm sobre una probeta y, a continuación, se irradiaron con un radiador de superficie UV dotado de Fe a longitudes de onda en el intervalo de 300 a 600 nm durante 30 s a una distancia de 10 cm.
- 20

- 25 Tabla 6: Composición de las masas de los Ejemplos B6 a B12 y de los Ejemplos Comparativos VB4 a VB5. Los Ejemplos Comparativos VB4 y VB6 se curan no con isocianato, sino con agentes de curado de otra base química. A pesar de la irradiación con luz UV, estos Ejemplos Comparativos curan sólo después de varias semanas,

Contenido en % en peso / Ejemplo – Ejemplo Comparativo	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	VB4	VB5
Mezcla parcial I = matriz A									
Polisulfuro de cadena larga (5000-6500 g/mol)		70,4							
Polisulfuro de cadena larga (3900-4400 g/mol)			58	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4
Polisulfuro de cadena media (2400-3100 g/mol)	70,4								
Polisulfuro de cadena corta (<1100 g/mol)			12,4						
Fotoiniciador 1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Fotosensibilizador 1: Benzofenona	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Adhesivo 1: Resina fenólica	1,0	1,0	1,0			1,0	1,0	1,0	1,0
Adhesivo 2 o bien 3				2: 1,0	3: 1,0				
Carga: silicato de aluminio	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0

Agente tixotrópico sepiolita	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Captador de agua zeolita basada en NaAl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Agente protector contra el envejecimiento éster del ácido fosforoso	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mezcla parcial II = agente de curado									
Isocianato mon. a base de MDI de 335 g/mol	95	95	95	95	95				
Poliisocianato 1 = a base de MDI 800 g/mol						100			
Pre-polímero terminado en MDI de 2000 g/mol							100		
Agente tixotrópico ácido silícico pirógeno	5	5	5	5	5				
Resina epoxídica E o bien peróxido P orgánico								100 E	100 P
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Relación de mezcladura Matriz A: agente de curado	100:6	100:6	100:6	100:6	100:6	100:16	100:20	100:7,8	100:4,5

Tabla 7: Curado y propiedades de los sellantes de los Ejemplos B6-B12 y de los Ejemplos Comparativos VB3-VB4; no determinado = n.d.

Propiedades / Ejemplo - Ejemplo Comp.	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	VB4	VB5
Densidad [g/cm ³]	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42
Tiempo de tratamiento [min]	60	100	50	180	70	480	60	> 24	> 24
Tiempo libre de pegajosidad [min]	2	2	2	2	2	2	1	180	> 720
Tiempo de curado a fondo para dureza inicial Shore A 30 [min]	40	50	30	120	40	240	15	>14400	>14400
Dureza Shore A después de 14 días TA	45	38	45	32	43	35	50	< 10	< 10
Resistencia a la tracción [MPa] después de 14 días TA	1,4	2,2	1,2	1,12	1,94	1,2	2,2	< 0,2	< 0,2
Alargamiento [%] después de 14 días TA	216	450	198	830	456	420	220	< 100	< 100
Pelado [N/25 mm] después de 14 días TA	88	170	69	93	167	56	175	< 10	< 10
Resistencia a la tracción [MPa]	1,13	1,64	0,80	0,70	1,64	0,82	1,91	< 0,2	< 0,2

después de 168 h 60°C almacen. en combustible									
Alargamiento [%] después de 168 h 60°C almacenamiento en combustible	247	476	256	870	473	497	235	< 100	< 100
Resistencia a la tracción [MPa] después de 300 h 100°C almacenamiento en combustible	0,53	0,64	0,35	n.d.	0,73	0,56	1,13	< 0,2	< 0,2
Alargamiento [%] después de 300 h 100°C almacenamiento en combustible	430	647	178	n.d.	515	570	303	< 100	< 100
Resistencia a la tracción [MPa] después de 1000 h 35°C almacen. en H ₂ O	1,05	1,27	0,75	0,61	1,55	0,75	1,83	< 0,2	< 0,2
Alargamiento [%] después de 1000 h 35°C almacenamiento en H ₂ O	218	357	212	892	560	436	255	< 100	< 100

El uso de polímeros/copolímeros de longitudes de cadena claramente diferentes, condujo a diferentes propiedades mecánicas, pero no influyó sobre el tiempo libre de pegajosidad.

- 5 El empleo de poliisocianatos a base de productos de la trimerización de MDI/HDI, biurets de HDI y diisocianatos de isofozona, así como de pre-polímeros terminados en MDI como agente de curado se ha manifestado adecuado también para el curado UV, en donde el pre-polímero terminado en isocianato había conducido, de manera sorprendente, a un curado a fondo todavía más rápido del sellante de acuerdo con la invención. De este modo, se curaron a fondo sellantes con un grosor de capa de 2 mm en el espacio de 10 a 600 minutos después de la irradiación UV, mientras que el tiempo de tratamiento se pudo mantener en al menos 60 minutos. El tiempo libre de pegajosidad se alcanzó, además, en el espacio de 1 a 2 minutos después de la irradiación UV. Además, el sellante mostró también extraordinarias propiedades mecánicas sin y después de almacenamiento en diferentes medios a temperatura elevada.

- 15 Los Ejemplos Comparativos en los que se utilizaron una resina epoxídica adquirible en el comercio y un peróxido adquirible en el comercio como agente de curado no se adecuaban para un buen curado UV del sellante, ya que no se pudo observar ni un rápido curado a fondo, p. ej., menor que 60 min a 2 mm de grosor a irradiar, ni una rápida libertad de pegajosidad de, p. ej., menos de 10 min a 2 mm de grosor a irradiar del sellante.

Con la serie de ensayos presentados en la Tabla 8 se examinó la rapidez de diferentes sellantes curables por UV a diferentes grosores de capa (2 y 5 mm).

Tabla 8: Propiedades de tratamiento de algunas recetas a diferentes grosores de capa

Propiedades / Ejemplo	B4		B6		B12	
Grosor de capa [mm]	2	5	2	5	2	5
Tiempo de tratamiento [min]	60	60	60	60	70	70
Tiempo libre de pegajosidad [min]	2	2	2	2	2	2
Tiempo de curado a fondo para dureza inicial Shore A 30 [min]	40	300	40	360	15	60

- 20 Sorprendentemente, en el caso del uso de un pre-polímero terminado en isocianato como agente de curado - véase B12 - resultó, incluso en el caso de un grosor de capa del sellante formado de, p. ej., 5 mm, un curado a fondo extremadamente rápido de 60 minutos, mientras que el tiempo libre de pegajosidad permaneció sin verse afectado.

- 25 Los sellantes de acuerdo con la invención recogidos en la Tabla 9 se prepararon de manera correspondiente a la prescripción arriba mencionada y se curaron con luz UV. En este caso, se determinó la influencia de las cargas, de las cargas ligeras y de las muy elevadas cantidades de fotoiniciador o fotosensibilizador sobre las propiedades

ES 2 614 031 T3

mecánicas y sobre las propiedades de tratamiento.

Tabla 9: Composición de las masas de los Ejemplos B13 a B17, así como de los Ejemplos Comparativos VB6 a VB8

Contenido en % en peso / Ejemplo - Ejemplo Comp.	B13	B14	B15	B16	B17	VB6	VB7	VB8
Mezcla parcial I = matriz A								
Polisulfuro de cadena larga (3900-4400 g/mol)	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4	57,6	41,6	51,4
Fotoiniciador 1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	10	30	1,2
Fotosensibilizador 1: benzofenona	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	20
Carga 1: hidratos de silicato de magnesio	20,0							
Carga 2: hidróxidos de aluminio		20,0	12,0	12,0	8,0	20	20,0	20,0
Carga ligera 1: poliamida			8,0		12,0			
Carga ligera 2: polietileno				8,0				
Adhesivo resina fenólica	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Agente tixotrópico sepiolita	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Captador de agua zeolita basada en NaAl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Mezcla parcial I = matriz A								
Agente protector contra el envejecimiento éster del ácido fosforoso	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100
Mezcla parcial II – agente de curado								
Isocianato monómero de MDI de 335 g/mol	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
Agente tixotrópico ácido silícico pirógeno	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Relación de mezcladura matriz A: agente de curado	100:6	100:6	100:6	100:6	100:6	100:6	100:6	100:6

Tabla 10: Curado y propiedades de los sellantes de los Ejemplos B13-B17 y de los Ejemplos Comparativos VB5 a VB7

Propiedades / Ejemplo - Ejemplo Comp.	B13	B14	B15	B16	B17	VB6	VB7	VB8
Densidad [g/cm ³]	1,41	1,42	1,38	1,39	1,29	1,43	1,08	1,27
Tiempo de tratamiento [min]	60	60	70	90	100	20	10	40
Tiempo libre de pegajosidad [min]	2	2	2	2	2	2	2	2
Tiempo de curado a fondo para dureza inicial Shore A 30 [min]	40	50	50	60	70	48	56	90
Dureza Shore A después de 14 días TA	46	42	41	38	37	35	32	33
Resistencia a la tracción [MPa] después de 14 días TA	2,3	2,05	1,84	1,92	1,45	0,6	0,4	1,6
Alargamiento [%] después de 14 días TA	443	560	578	610	430	900	1000	1500
Pelado [N/25 mm] después de 14 días TA	150	110	101	105	135	< 20	< 20	< 20
Resistencia a la tracción [MPa] después de 168 h 60°C almacenamiento en combustible	1,82	1,71	1,63	1,73	0,92	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Alargamiento [%] después de 168 h 60°C almacenamiento en combustible	610	580	605	623	442	650	690	800
Resistencia a la tracción [MPa] después de 300 h 100°C almacenamiento en combustible	0,87	0,67	0,41	0,54	0,77	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Alargamiento [%] después de 300 h 100°C almacenamiento en combustible	622	830	880	780	463	500	450	600
Resistencia a la tracción [MPa] después de 1000 h 35°C almacenamiento en H ₂ O	1,94	1,73	1,41	1,65	0,88	< 0,2	< 0,2	< 0,2
	565	557	720	605	295	450	530	620

5 Los Ejemplos B13 a B17 demuestran que determinadas cargas tales como hidróxidos de aluminio, poliamida y polietileno conducen a buenos resultados en relación con las propiedades de tratamiento y las propiedades mecánicas.

10 Fue sorprendente una disminución de la densidad del sellante como en el caso de B17 a valores inferiores a 1,3 g/cm³ sin efectos negativos sobre un curado rápido de la superficie “por orden” y sobre el subsiguiente curado a fondo rápido. Además, los sellantes poseían muy buenas propiedades mecánicas sin, así como después de almacenamiento en diferentes medios a temperatura elevada. La adición de cantidades muy elevadas de fotoiniciador o fotosensibilizador condujo a sellantes muy blandos y curados de manera incompleta - véase VB6 a VB9.

5 Tabla 11: Composición de las masas de los Ejemplos B18 a B26, en donde el isocianato de B21 presenta una cadena principal a base de polisulfuro y un contenido en monómeros residuales en TDI menor que 0,1% en peso, mientras que el isocianato de B24 presenta una cadena principal a base de poliéter y asimismo un contenido en monómeros residuales en TDI menor que 0,1% en peso. El isocianato de B26 presenta una cadena principal a base de polisulfuro y un contenido en monómeros residuales en MDI menor que 1% en peso.

Contenido en % en peso / Ejemplo - Ejemplo Comp.	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24	B25	B26
Mezcla parcial I = matriz A									
Polisulfuro de cadena larga (3900-4400 g/mol)	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4	55,4	70,4
Fotoiniciador 1 + fotosensibilizador 1 = benzofenona								1,2+1,0	
Carga 2: hidróxidos de aluminio	22,2	22,2	22,2	22,2	22,2	22,2	22,2	20,0	22,2
Base de ignífugo éster de ácido fosfórico								15,0	
Adhesivo resina fenólica	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Agente tixotrópico sepiolita	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Captador de agua zeolita basada en NaAl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Agente protector contra el envejecimiento B. Éster del ácido fosforoso	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mezcla parcial II = agente de curado									
Base de isocianato monómero de MDI de 335 g/mol	72,0	72,0						95,0	
Base de isocianato mon. de TDI de 175 g/mol			72,0						
Base de pre-polímero de isocianato de TDI de 1900 g/mol				77,0					
Isocianato mon. a base de HDI de 170 g/mol					72,0				
Trímero de isocianato a base de HDI de 360 g/mol						72,0			
Base de pre-polímero de isocianato de TDI de 3000 g/mol							77,0		
Base de pre-polímero de isocianato de MDI de 2500 g/mol									77,0

ES 2 614 031 T3

Agente tixotrópico ácido silícico pirógeno	5,0	5,0	5,0		5,0	5,0		5,0	
Fotoiniciador 1	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0		13,0
Fotosensibilizador 1: benzofenona	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0		10,0
Suma	100,0	100,0	100	100	100	100	100	100,0	100,0
Relación de mezcladura matriz A: agente de curado	100:9	100:9	100:5	100:56	100:5	100:11	100:83	100:5	100:60

Tabla 12: Curado y propiedades de los sellantes de los Ejemplos B18-B26

Propiedades / Ejemplo - Ejemplo Comp.	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24	B25	B26
Densidad [g/cm ³]	1,39	1,30	1,40	1,40	1,39	1,41	1,41	1,42	1,39
Tiempo de tratamiento [min]	80	160	300	800	1000	1000	1200	80	500
Tiempo libre de pegajosidad [min]	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Tiempo de curado para dureza inicial Shore A 30 [min]	60	90	180	300	500	600	700	45	180
Dureza Shore A después de 14 días TA	45	45	40	45	30	33	50	40	46
Resistencia a la tracción [MPa] después de 14 días TA	2,1	2,3	2,0	1,6	1,3	1,4	2,7	1,7	2,5
Alargamiento [%] después de 14 días TA	540	420	620	340	440	450	410	630	400
Pelado [N/25 mm] después de 14 días TA	115	140	100	150	80	85	146	120	138
Resistencia a la tracción [MPa] después de 168 h 60°C almacenamiento en combustible	1,8	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	1,1	1,5	1,8
Alargamiento [%] después de 168 h 60°C almacenamiento en combustible	570	530	430	320	300	250	200	450	320
Resistencia a la tracción [MPa] después de 300 h 100°C almacenamiento en combustible	0,8	0,7	0,5	0,8	0,4	0,5	0,9	0,6	1,0
Alargamiento [%] después de 300 h 100°C almacenamiento en combustible	790	400	490	280	200	250	230	450	410
Resistencia a la tracción [MPa] después de 1000 h 35°C almacenamiento en H ₂ O	1,69	1,2	1,3	0,8	0,7	0,6	0,9	1,2	1,3
Alargamiento [%] después de 1000 h 35°C almacenamiento en H ₂ O	545	300	330	220	230	270	200	367	270

En el Ejemplo B18 se eligió una composición y un procedimiento de manera correspondiente a B14, en el que los contenidos correspondientes se eligieron de manera similar, pero en el que el fotoiniciador 1 no fue añadido a la matriz A, sino al agente de curado. En este caso, en el Ejemplo B18 se obtuvieron también buenas propiedades

5 Los sellantes de los Ejemplo B20 a B24 y B26 se prepararon de manera correspondiente a la prescripción general de preparación y de examen, se curaron con luz UV y se examinaron. En este caso, se determinó la influencia de diferentes agentes de curado de isocianato tales como, p. ej., diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno y sus pre-polímeros o bien trímeros sobre las propiedades de tratamiento y sobre las propiedades mecánicas.

10 Los Ejemplos B25 y B31 demuestran que la adición de un ignífugo líquido a base de éster del ácido fosfórico o fosfonato conduce, de manera sorprendente, a resultados equiparables de los sellantes de acuerdo con la invención como en el caso de los sellantes de acuerdo con la invención restantes e incluso posibilita un endurecimiento particularmente rápido. Ignífugo líquido a base de éster del ácido fosfórico o fosfonato es capaz de reemplazar en parte al polímero base terminado en mercapto, en particular como adición en el intervalo de 0,1 a 30% en peso. Por ejemplo, para ello son bien adecuados polifosfatos, tris-(2-etilhexil)-fosfato, trietilfosfatos, triarilfosfatos, triarilpolifosfatos y dimetilpropanofosfonato. Con ello resulta un comportamiento protector frente a incendios
15 claramente mejorado.

Los sellantes recogidos en la Tabla 13 se prepararon de manera correspondiente a la prescripción arriba mencionada y se endurecieron con luz UV. En este caso, se examinaron pre-polímeros de diferentes cadenas principales y pesos moleculares - véase B27 a B29 y diferentes fotoiniciadores que no liberan aminas terciarias - véanse VB9 a VB11, en relación con las propiedades mecánicas y con las propiedades de tratamiento de los
20 sellantes.

Tabla 13: Composición de las masas de los Ejemplos B27-B31 y los Ejemplos Comparativos VB9 – VB11

Contenido en % en peso / Ejemplo - Ejemplo Comp.	B27	B28	B29	B30	B31	VB9	VB10	VB11
Mezcla parcial I = matriz A								
Politioéter (3900-4100 g/mol)	70,4			70,4	57,6	70,4	70,4	70,4
Politioéter (2000-2200 g/mol)		70,4						
Politioéter-polisulfuro (1800-2000 g/mol)			70,4					
Fotoiniciador N°	1:1,2	1:1,2	1:1,2	3:1,2		4:1,2	5:1,2	6:1,2
Fotosensibilizador a base de benzofenona	1	1	1	1		1	1	1
Ignífugo a base de éster de ácido fosfórico carga silicato de aluminio					15,0			
	22,2	22,2	22,2	22,2	20,0	22,2	22,2	22,2
Adhesivo resina fenólica	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Agente tixotrópico sepiolita	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Captador de agua zeolita basada en NaAl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Agente protector contra el envejecimiento B. Éster del ácido fosforoso	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100
Mezcla parcial II = agente de curado								
Isocianato monómero a base de MDI de 335 g/mol	95,0	95,0	95,0	95,0	72,0	95,0	95,0	95,0
Fotoiniciador 1					13,0			

Fotosensibilizador a base de benzofenona tixotrópico ácido silícico pirógeno					10,0			
	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100
Relación de mezcla matriz A: agente de curado	100:6	100:9	100:5	100:6	100:9	100:6	100:6	100:6

Tabla 14: Curado y propiedades de los sellantes de los Ejemplos B27-B31 y Ejemplos Comparativos VB9 – VB11

Propiedades / Ejemplo - Ejemplo Comp.	B27	B28	B29	B30	B31	VB9	VB10	VB11
Densidad [g/cm ³]	1,31	1,31	1,34	1,31	1,35	1,31	1,31	1,31
Tiempo de tratamiento [min]	120	110	115	120	90	>1440	>1440	>1440
Tiempo libre de pegajosidad [min]	2	2	2	2	2	>1440	>1440	>1440
Tiempo de curado a fondo para dureza inicial Shore A 30 [min]	80	70	60	90	45	>1440	>1440	>1440
Dureza Shore A después de 14 días TA	48	52	55	47	42	<1	<1	<1
Resistencia a la tracción [MPa] después de 14 días TA	2,0	2,2	2,3	2,0	1,6	<0,1	<0,1	<0,1
Alargamiento [%] después de 14 días TA	350	250	200	300	640	<1	<1	<1
Pelado [N/25 mm] después de 14 días TA	180	175	160	190	130	<1	<1	<1
Resistencia a la tracción [MPa] después de 168 h 60°C almacen. en combustible	1,7	2,0	2,0	1,8	1,5	<1	<1	<1
Alargamiento [%] después de 168 h 60°C almacenamiento en combustible	220	200	170	220	440	<1	<1	<1
Resistencia a la tracción [MPa] después de 300 h 100°C almacenamiento en combustible	1,3	1,2	1,4	1,2	0,7	<1	<1	<1
Alargamiento [%] después de 300 h 100°C almacenamiento en combustible	250	230	240	260	450	<1	<1	<1
Resistencia a la tracción [MPa] después de 1000 h 35°C almacenamiento en H ₂ O	1,0	0,9	1,1	1,0	1,2	<1	<1	<1
Alargamiento [%] después de 1000 h 35°C almacenamiento en H ₂ O	280	240	260	290	369	1	1	1

5 Los fotoiniciadores 4 a 6 son adecuados especialmente para sistemas poliméricos con contenido en acrilato, pero no para polímeros base terminados en mercapto de la presente solicitud - véanse VB9 a VB11. No liberan radicales a base de amina terciaria y, por lo tanto, son inadecuados para el uso de acuerdo con la invención.

Junto al record de velocidad para el curado extraordinariamente rápido de sellantes de alto valor, existe también un record de propiedades que está ligado con la reducción extraordinaria de la denominada contracción durante el curado.

5 En el caso de sellantes convencionales para aviones a base de polímeros terminados en mercapto, la contracción del volumen del sellante curado, con relación al volumen de la mezcla B original al comienzo del curado, asciende habitualmente a -4 a -9% en vol. En el caso de los sellantes de la presente solicitud, la contracción asciende, sin embargo, habitualmente a sólo -1 a -2,5% en vol. La contracción menor parece estar ligada en este caso con el contenido carente de plastificante y con el tipo de reticulación. En comparación con ello, los sellantes basados en (met)acrilato tienen, por el contrario, incluso una contracción en volumen de aproximadamente en el intervalo de -8 a -15% en vol. Para la determinación de la contracción del sellante se utiliza el método de la variación en volumen según la norma DIN EN ISO 10563.

10 Agentes de curado basados en dióxido de manganeso requieren siempre un contenido de plastificantes de aprox. 5 a 10% en peso basado en la composición total del sellante. Estos plastificantes conducen a menudo a una contracción del volumen de aproximadamente -2 a -10%. Los plastificantes pueden desprenderse al entorno y pueden separarse por lavado, en particular a temperatura elevada.

20 Otra propiedad ventajosa se refiere a la estabilidad de los sellantes en el caso de almacenamiento en agua. El almacenamiento en agua de un sellante curado convencional, p. ej. a lo largo de 1.000 h a 35°C, influye típicamente mucho sobre las propiedades mecánicas de un sellante endurecido con dióxido de manganeso - véase VB1 y VB2, mientras que las propiedades mecánicas de los sellantes de acuerdo con la invención disminuyen claramente menos.

25 En conjunto las propiedades muy valiosas de los sellantes convencionales para aviones tales como la elevada resistencia frente a diferentes medios tales como, p. ej., resistencia al combustible a 60°C, p. ej., medida después de 168 horas y 100°C, p. ej., resistencia al agua a 35°C medida después de 1000 horas, líquido hidráulico, agua de condensación y líquido anticongelante, elevada estabilidad a la temperatura, elevada flexibilidad al frío, elevada resistencia a la intemperie, elevada resistencia al pelado sobre diferentes sustratos, elevado alargamiento de rotura y elevada resistencia a la tracción pudieron alcanzarse ampliamente o en toda su extensión en este caso a pesar del curado fuertemente reducido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el revestimiento de un sustrato con una mezcla B o con el sellante curado formado a partir de la misma, conteniendo la mezcla B y el sellante polímeros con contenido en azufre, caracterizado
 - 5 por que la mezcla B es una mezcla no curada a base de una matriz A y un agente de curado con un contenido en isocianato,
 - por que la matriz A está no curada y contiene un polímero base terminado en mercapto a base de politioéter, polisulfuro, sus copolímeros y/o sus mezclas,
 - por que la matriz A no curada, el agente de curado o ambos contienen al menos un fotoiniciador a base de α -aminocetona,
 - 10 por que el isocianato utilizado como agente de curado de la mezcla B presenta una funcionalidad media en el intervalo de 1,5 a 3,2,
 - por que el polímero base terminado en mercapto en la matriz A presenta un contenido en mercaptano, referido a los grupos SH reactivos con respecto al polímero base total, en el intervalo de 0,8 a 8% en peso,
 - 15 por que al menos un fotoiniciador, al actuar radiación actínica rica en energía, disocia al menos un radical por molécula a base de amina terciaria, a partir del cual se forma, en particular mediante la absorción de H, un catalizador activo, el cual actúa como catalizador para el curado del sellante, y
 - por que la mezcla B cura a partir de la acción de radiación actínica rica en energía en el intervalo de temperaturas de -10 a +70°C, designándose como sellante a partir del comienzo del curado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el curado tiene lugar por orden, por que la mezcla B comienza a curar más intensamente sólo por orden mediante irradiación actínica rica en energía y por que tiene lugar tan rápidamente que se alcanza una superficie libre de pegajosidad del sellante a partir del comienzo del curado en un tiempo libre de pegajosidad de 0,05 a 5 minutos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que al menos un fotoiniciador es una α -aminocetona con uno, dos o tres grupos amino terciarios.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el curado del sellante tiene lugar con al menos un compuesto basado en isocianato.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que como compuesto basado en isocianato se elige al menos uno de isocianato alifático, cíclicoalifático y/o aromático a base de isocianato monomérico monofuncional, difuncional y/o trifuncional, a base de isocianato oligomérico y/o polimérico monofuncional, difuncional y/o trifuncional y/o a base de pre-polímeros de isocianato monofuncionales, difuncionales y/o trifuncionales.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el fotoiniciador, al actuar radiación actínica rica en energía, libera y/o forma una amina y por que la amina liberada y/o formada cataliza la reacción entre polímero base terminado en mercapto con agente de curado basado en isocianato.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el fotoiniciador desencadena y/o acelera la reacción de isocianato con mercaptano cuando la mezcla B se expone a una radiación actínica rica en energía.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la matriz A, el agente de curado, la mezcla B y/o el sellante contiene/contienen al menos un aditivo elegido del grupo consistente en fotosensibilizadores, cargas, cargas ligeras, agentes tixotrópicos, plastificantes, adhesivos, agentes protectores contra el envejecimiento, captadores de agua, ignífugos, agentes reticulantes y disolventes orgánicos.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la adición de cargas y otros aditivos a una de las masas se eligen aquellos que absorben poco o no absorben luz UV.
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que tiene lugar un curado posterior catalítico.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se utiliza un agente de curado con un contenido en pre-polímero con contenido en azufre con una cadena principal polimérica a base de politioéter, polisulfuro, copolímeros con una proporción de politioéter y/o polisulfuro y/o sus mezclas, estando estos pre-polímeros terminados en isocianato.
12. Sistema sellante y/o sellante a base de una matriz A no curada a base de polímeros con contenido en azufre y a base de un agente de curado con un contenido en isocianato para la producción y el curado de un sellante,

caracterizado

- por que la matriz A no curada contiene un polímero base terminado en mercapto a base de poliéter, politioéter, polisulfuro, sus copolímeros y/o sus mezclas,
- 5 por que la matriz A no curada, el agente de curado o ambos contienen un fotoiniciador que, al actuar radiación actínica rica en energía, es activado y libera un radical amina el cual, después de la formación de un compuesto de amina, actúa como catalizador para el curado,
- por que el isocianato utilizado como agente de curado de la mezcla a base de matriz A y agente de curado, que juntos forman la mezcla B, presenta una funcionalidad media en el intervalo de 1,5 a 3,2,
- 10 por que el polímero base terminado en mercapto en la matriz A presenta un contenido en mercaptano, referido a los grupos SH reactivos con respecto al polímero base total, en el intervalo de 0,8 a 8% en peso y
- por que la mezcla B a base de matriz A y agente de curado, que juntos forman la mezcla B, puede curar a partir de la acción de radiación actínica rica en energía, la liberación de un radical amina y la formación de un compuesto de amina, y se designa como sellante a partir del comienzo del curado.
13. Sistema sellante, matriz A, mezcla B y/o sellante según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como base química presenta al menos un polímero de polisulfuro terminado en mercapto.
- 15 14. Sistema sellante, matriz A, mezcla B y/o sellante según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la matriz A, la mezcla B y/o el sellante contiene/contienen al menos un aditivo elegido del grupo consistente en fotosensibilizadores, cargas, cargas ligeras, agentes tixotrópicos, plastificantes, adhesivos, agentes protectores contra el envejecimiento, captadores de agua, ignífugos, agentes reticulantes y disolventes orgánicos.
- 20 15. Sistema sellante, matriz A no curada, mezcla B y/o sellante según al menos una de las reivindicaciones 12 a 14 precedentes, caracterizado por que como carga contiene silicato de magnesio hidratado, silicato de aluminio, hidróxido de aluminio y/o silicato de calcio.
- 25 16. Sistema sellante, mezcla B no curada y/o sellante según al menos una de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado por que presenta un tiempo de tratamiento correspondiente a la norma DIN 65262-1 de 0,5 a 12 horas.
17. Sistema sellante, matriz A no curada y/o mezcla B según al menos una de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado por que contiene al menos un fotoiniciador que libera y/o forma amina terciaria, y por que la amina formada cataliza el curado con un agente de curado con contenido en isocianato.
- 30 18. Sistema sellante, matriz A no curada y/o mezcla B según la reivindicación 17, caracterizado por que contiene al menos un fotoiniciador del grupo de las α -aminocetonas.
19. Sistema sellante, mezcla B y/o sellante según al menos una de las reivindicaciones 12 a 18 y/o curado y/o producido según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el curado de la mezcla B no curada se inicia/inició y/o acelera/aceleró mediante irradiación con una radiación actínica rica en energía.
- 35 20. Sistema sellante y/o sellante según al menos una de las reivindicaciones 12 a 19, y/o curado y/o producido según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que presenta/presentaba un tiempo libre de pegajosidad correspondiente a la norma DIN 65262-1 en el intervalo de 0,05 a 5 minutos después del comienzo de la irradiación actínica rica en energía.
- 40 21. Sistema sellante y/o sellante según al menos una de las reivindicaciones 12 a 20, y/o curado y/o producido según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que presenta una dureza Shore A de al menos 10, medida 5 a 600 minutos después del comienzo de la irradiación actínica rica en energía, y una dureza Shore A en el intervalo de 30 a 60, medida 2 semanas después del comienzo de la irradiación actínica rica en energía.
- 45 22. Sistema sellante y/o sellante según al menos una de las reivindicaciones 12 a 21, y/o curado y/o producido según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que después del curado completo presenta las siguientes propiedades:
- ninguna fisura ni otros puntos defectuosos en el sellante que se hayan formado en la determinación de la flexibilidad a baja temperatura mediante una flexión en un ángulo de 30° a una temperatura de $-55 \pm 2^\circ\text{C}$,
- 50 una resistencia a la tracción en el intervalo de 0,5 a 2,8 MPa, después de 168 horas de almacenamiento en combustible a una temperatura de 60°C, después de 300 horas de almacenamiento en combustible a una temperatura de 100°C y/o después de 1000 horas de almacenamiento en agua a una temperatura de 35°C,

un alargamiento de rotura en el intervalo de 100 a 800% después de 168 horas de almacenamiento en combustible a una temperatura de 60°C, después de 300 horas de almacenamiento en combustible a una temperatura de 100°C y después de 1000 horas de almacenamiento en agua a una temperatura de 35°C, y/o

5 una densidad en el intervalo de 1,00 a 1,45 g/cm³.

23. Sistema sellante y/o sellante según al menos una de las reivindicaciones 12 a 22, y/o curado y/o producido según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que después del curado completo presenta las siguientes propiedades:

una resistencia a la tracción en el intervalo de 0,5 a 3 MPa,

10 un alargamiento de rotura en el intervalo de 100 a 900% y/o una resistencia al pelado en el intervalo de 50 a 300 N/25 mm.

24. Aeronave que contiene componentes que están revestidos y/o sellados con un sistema sellante y/o con un sellante según al menos una de las reivindicaciones 12 a 23, y/o según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.

15 25. Uso de un sistema sellante, una matriz A, una mezcla B y/o un sellante según al menos una de las reivindicaciones 12 a 24, y/o curado y/o producido según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, para la construcción y para el mantenimiento de aeronaves y vehículos espaciales, de automóviles y vehículos sobre raíles, en la construcción de barcos, en la construcción de aparatos y máquinas, en la industria de la construcción, así como en calidad de resina de moldeo o para la producción de resinas de moldeo para la electrotécnica y electrónica.

20 26. Uso del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 en la industria del transporte tal como, p. ej., en la construcción de automóviles, en la construcción de vehículos sobre raíles, en la construcción de barcos, en la construcción de aeronaves o en la construcción de vehículos espaciales, en la construcción de aparatos y máquinas, en la industria de la construcción o para la fabricación de muebles.