



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014145253, 09.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.04.2013Дата регистрации:
29.11.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

12.04.2012 DE 10 2012 205 951.2

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2016 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 29.11.2017 Бюл. № 34

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 12.11.2014

(86) Заявка РСТ:

EP 2013/057353 (09.04.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:

WO 2013/153047 (17.10.2013)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

КРАЛЕВ Мирослав (DE),

ЗИВЕРС Бьерн (DE),

БОНС Петер (DE),

ДИЦ Франциско (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕМЕТАЛЛ ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2009/135462 A1, 28.05.2009. WO
2008/111995 A1, 18.09.2008. WO 2009/010423
A1, 22.01.2009. RU 2301820 C2, 27.06.2007. RU
2005127205 C2, 27.06.2007.

(54) СОДЕРЖАЩИЕ ФОТОИНИЦИАТОР ОСНОВНЫЕ И УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ МАССЫ НА
ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ, СПОСОБ ИХ ОТВЕРЖДЕНИЯ И НАНЕСЕНИЯ,
А ТАКЖЕ ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение касается способа отверждения смеси основной массы и отвердителя, основанной на серосодержащих полимерах, в соответствии с которым отверждение «по требованию» происходит настолько быстро, что время формирования поверхности уплотнительной массы без отлипа после начавшегося отверждения составляет от 0,05 до 5 минут. Способ нанесения слоя смеси В или образующейся из нее отверждающейся уплотнительной массы на субстрат, причем смесь В и уплотнительная масса содержат серосодержащие полимеры, где смесь В является неотвержденной смесью, состоящей из основной массы А и содержащего изоцианат отвердителя, основная масса А не отверждена и

содержит базовый полимер с концевыми меркаптогруппами на основе полиэфира, полисульфида, их сополимеров или/и их смесей, неотвержденная основная масса А, отвердитель или оба эти компонента содержат по меньшей мере один фотоинициатор на основе α-аминокетона, используемый в качестве отвердителя изоцианат, содержащийся в смеси В, обладает средней функциональностью в интервале от 1,5 до 3,2, основная масса А, смесь В и уплотнительная масса свободны от основанных на (мет)акрилате соединений/полимеров, от молекулы по меньшей мере одного фотоинициатора при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения

отщепляется по меньшей мере один основанный на третичном амине радикал, из которого, в частности, вследствие присоединения атома водорода образуется активный катализатор, катализирующий отверждение уплотнительной массы, и смесь В после воздействия высокоэнергетического актиничного излучения отверждается в температурном интервале от +5

до +60°C, причем после начавшегося отверждения ее называют уплотнительной массой. Кроме того, изобретение касается соответствующих основных масс А, смесей В, отвердителя и системы уплотнительных масс, а также содержащих их летательных аппаратов. 8 н. и 42 з.п. ф-лы, 14 табл.

RU 2 637 004 C 2

RU 2 637 004 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 81/00 (2006.01)*C09D 181/00* (2006.01)*C09K 3/10* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014145253, 09.04.2013**(24) Effective date for property rights:
09.04.2013Registration date:
29.11.2017

Priority:

(30) Convention priority:
12.04.2012 DE 10 2012 205 951.2(43) Application published: **27.05.2016** Bull. № 15(45) Date of publication: **29.11.2017** Bull. № 34(85) Commencement of national phase: **12.11.2014**(86) PCT application:
EP 2013/057353 (09.04.2013)(87) PCT publication:
WO 2013/153047 (17.10.2013)Mail address:
**105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**KRALEV Miroslav (DE),
ZIVERS Bern (DE),
BONS Peter (DE),
DITS Frantsisko (DE)**

(73) Proprietor(s):

SHEMETALL GMBKH (DE)(54) **PHOTOINITIATOR-CONTAINING BASIC AND SEALING MASSES BASED ON SULFUR-CONTAINING POLYMERS, METHOD OF THEIR CURING AND APPLICATION, AND ALSO THEIR USAGE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the method for curing a mixture of a basic mass and a curing agent based on sulfur-containing polymers, according to which the "on-demand" curing takes place so fast that the formation time of the sealing mass surface without tackiness after the beginning of curing is 0.05 to 5 minutes. The method for applying a layer of a mixture B or a curing sealing mass formed therefrom onto a substrate. The mixture B and the sealing mass contain sulfur-containing polymers, where the mixture B is an uncured mixture consisting of a basic mass A and an isocyanate-containing curing agent, the basic mass A is not cured, and contains a base polymer with mercapto end groups based on polythioether, polysulfide, their copolymers or/and their mixtures, the uncured basic

mass A, the curing agent, or both, comprise, at least, one photoinitiator based on α -amino ketone, isocyanate used as the curing agent, contained in mixture B, has an average functionality in the range of 1.5 to 3.2, the basic mass A, the mixture B and the sealing mass are free from (meth) acrylate-based compounds/polymers, from molecules of, at least, one photoinitiator under the action of a high-energy actinic radiation, at least, one tertiary amine-based radical is disrupted, from which, in particular, the active catalyst is formed due to the accession of the hydrogen atom, that catalyzes curing of the sealing mass, and the mixture B after exposure to high-energy actinic radiation is cured in the temperature interval of +5 to +60°C. After curing has begun, it is called the sealing mass. In addition, the invention relates to the respective basic mass A, the

mixtures B, the curing agent and the sealing mass system, as well as aircraft containing them.

EFFECT: improving the properties of compounds.
50 cl, 14 tbl

R U 2 6 3 7 0 0 4 C 2

R U 2 6 3 7 0 0 4 C 2

Изобретение относится к способу отверждения и способу нанесения на субстрат слоя неотвержденной смеси В, или соответственно уплотнительной массы, а также к получению отвержденной уплотнительной массы. При этом нанесение слоя можно осуществлять, в частности, на металлические субстраты или покрытые металлические субстраты, а также на субстраты из других материалов. При этом под элементами прежде всего подразумевают элементы конструкций. При этом основные массы с добавлением отвердителя и уплотнительные массы предназначены также для нанесения слоя на субстраты, для соединения или/и склеивания элементов, а также для герметизации или/и заполнения полых или/и промежуточных объемов элементов.

В последующем описании определение «уплотнительная масса» используют таким образом, что оно относится не только к отвержденной уплотнительной массе, но и к находящейся в процессе отверждения основной массе. Определения «основная масса» и «(неотвержденная) основная масса А» используют для обозначения смеси, которая еще не смешана с отвердителем. Определение «смесь В» используют для обозначения смеси неотвержденной основной массы А с отвердителем, которая после смешивания с отвердителем готова для использования в качестве неотвержденной основной массы или уже находящейся в процессе отверждения уплотнительной массы (прежде всего готова для нанесения слоя на субстрат), причем после начавшегося отверждения и после отверждения посредством отвердителя указанную смесь называют уплотнительной массой. С целью упрощения при последующем описании общих положений изобретения вместо дифференцированного употребления определений «основные массы», «смеси с отвердителем» и «уплотнительные массы» используют лишь общее определение «основные и уплотнительные массы».

Смеси В и уплотнительные массы используют для самых разнообразных целей. Они представляют особый интерес прежде всего для авиации и космонавтики, а также для любых сфер, в которых в связи с большими используемыми количествами основной, или соответственно уплотнительной массы особое внимание должно быть обращено на возможность быстрого отверждения «по требованию», например, также в случае наземных транспортных средств и летательных аппаратов. Они предназначены, в частности, для герметизации элементов конструкций, для соединения, например, листов с имеющимися системами, например, сегментами самолета, или/и для обеспечения защиты от коррозии тех мест, например, зон расположения отверстий, в которых слои, защищающие металлические детали от коррозии, повреждены или удалены. Они могут временно выполнять также несущую функцию, например, во время транспортировки находящихся в процессе монтажа систем, которые в дальнейшем снабжают долговременными несущими соединительными элементами.

Особые требования предъявляют к основным и уплотнительным массам, используемым для изготовления и ремонта воздушных транспортных средств и космических аппаратов. При этом на первом плане стоит герметизация, например, топливных баков, защита от коррозии, аэродинамическое сглаживание и герметизация фюзеляжа, эластичность в широком температурном интервале, устойчивость к разным средам, например, топливу, гидравлическим жидкостям, конденсатной влаге и противообледенительным жидкостям, а также оптимальный уплотняющий и адгезионный эффект на самых разных основах.

Производство и ремонт воздушных транспортных средств и космических аппаратов с большим количеством мест соединения посредством уплотнительных масс в настоящее время является чрезвычайно трудоемким, поскольку для полного отверждения ныне используемых уплотнительных масс, в частности, уплотнительных масс с длительной

пригодностью для переработки, требуется чрезвычайно большое время.

Недостаток известных уплотнительных масс и методов их переработки и отверждения состоит в том, что при подлежащем соблюдению заданном времени пригодности подобной уплотнительной массы для переработки в нее может быть введено слишком мало катализатора, чтобы в необходимой степени ускорить ее отверждение. Это приводит к тому, что уплотнительные массы, в особенности при длительных периодах их пригодности для переработки, сильно замедляют производственные процессы, поскольку длительной пригодности для переработки соответствуют длительные периоды отверждения. Однако уплотнительные массы с длительным временем пригодности для переработки должны быть способны также к быстрому полному отверждению.

Используемые в настоящее время наиболее быстро отверждающиеся уплотнительные массы, содержащие базовые полимеры с концевыми меркаптогруппами, допускают возможность переработки лишь примерно в течение 10 или 15 минут, если при их отверждении твердость по Шору А, равная 30, должна быть достигнута в течение 60 минут. Однако подобной твердости достигают с большим трудом и использованием уплотнительных масс, которые обладают особым составом.

Другая проблема состоит в том, что время отверждения до отлипа и время полного отверждения двухкомпонентных уплотнительных масс и уплотнительных масс, отверждающихся предпочтительно при комнатной температуре, значительно больше времени их пригодности для переработки (смотри таблицу 1). Таким образом, для обычных методов нанесения слоев характерны чрезвычайно длительные производственные циклы (смотри таблицу 2).

В качестве критерия достижения определенной степени отверждения можно использовать измеряемое согласно стандарту ISO 7619 время достижения твердости по Шору А, равной 30. Кроме того, в качестве меры оценки отверждения уплотнительной массы, начинающегося с ее поверхности, большое значение имеет время отверждения до отлипа. Таким образом, время пригодности уплотнительной массы для переработки должно быть как можно большим, тогда как времена отверждения до отлипа и времена полного отверждения должны быть как можно более короткими. При этих параметрах чаще всего исходят из времени пригодности для переработки, тогда как время отверждения до отлипа и время полного отверждения в основном определяются типом уплотнительных масс. В таблице 1 приведены термины, используемые для обозначения временных параметров отверждения уплотнительных масс. В таблице 2 приведен перечень типичных временных параметров отверждения используемых согласно уровню техники уплотнительных масс с содержащим концевые меркаптогруппы базовым полимером в сравнении с предлагаемыми в настоящем изобретении уплотнительными массами.

40

45

Таблица 1 Термины, используемые для обозначения временных параметров переработки уплотнительных масс согласно стандарту DIN 65262-1

Термин	Определение
Время пригодности для переработки	Промежуток времени между смешиванием основной массы с отвердителем, или соответственно началом отверждения, и потерей пригодности уплотнительной массы для применения, обусловленной повышением ее вязкости
Время отверждения до отлипа	Промежуток времени между смешиванием основной массы с отвердителем, или соответственно началом отверждения, и формированием поверхности уплотнительной массы без отлипа
Время полного отверждения	Промежуток времени между смешиванием основной массы с отвердителем, или соответственно началом отверждения, и достижением начальной твердости по Шору А, равной 30

Таблица 2 Типичные временные параметры отверждения уплотнительных масс, содержащих базовый полимер с концевыми меркаптогруппами, согласно уровню техники и настоящему изобретению

Термин	Обычные уплотнительные массы			Уплотнительные массы согласно изобретению			
Время пригодности для переработки [мин]	10-15	240	3600	15	60	240	720-1440
Время отверждения до отлипа [мин]	30-120	360-1600	около 60000	0,2-2	0,2-2	0,2-2	0,2-2
Время полного отверждения [мин]	60-240	1440-2880	86400-100800	15-30	48-96	150-300	360-720

В настоящее время применение уплотнительных масс при изготовлении или ремонте воздушных судов является чрезвычайно трудоемким. Причиной этого является множество мест соединения посредством уплотнительных масс, в которых нередко приходится использовать уплотнительные массы с очень длительным временем пригодности для переработки (примерно от 12 до 60 часов), что обуславливает пропорциональное этому параметру чрезвычайно длительное время полного

отверждения и очень длительное время отверждения до отлипа. Так, например, для достижения твердости по Шору А, равной 30, используемую в авиационной отрасли межслойную уплотнительную массу класса С, время пригодности которой для переработки составляет 60 часов, требуется время, в типичных случаях составляющее от 60 до 70 дней. Кроме того, обычные уплотнительные массы типов А и В, которые обычно в виде плоских слоев или валиков наносят на болты, заклепки или другие элементы конструкций, при времени пригодности для переработки до отлипа 30 минут, в типичных случаях от 2 до 5 часов, для достижения твердости по Шору А, равной 30, в типичных случаях требуют времени, составляющего от 5 до 8 часов.

Настоящее изобретение позволяет значительно сократить затраты времени благодаря гораздо менее длительному отверждению до отлипа и гораздо меньшему времени полного отверждения и вместе с тем достаточно длительной пригодности для переработки. Тем самым удастся значительно сократить продолжительность цикла последующего использования покрытых уплотнительной массой элементов.

Проблемы, возникающие при использовании обычных высококачественных двухкомпонентных уплотнительных масс на основе базового полимера с концевыми меркаптогруппами, состоят в том, что для достижения быстрого полного отверждения и небольшого времени отверждения до отлипа требуется сравнительно высокое содержание свободного катализатора. При повышении содержания катализатора время пригодности уплотнительной массы для переработки существенно сокращается пропорционально сокращению времени отверждения до отлипа.

Обычные быстро отверждающиеся уплотнительные массы на основе полисульфидов или политиоэфиров при времени их пригодности для переработки, например, не превышающем 15 минут, не дают отлипа лишь по истечении промежутка времени примерно от 50 до 120 минут, и в типичных случаях достигают твердости по Шору А, равной 30, лишь по истечении промежутка времени примерно от 90 до 240 минут (смотри сравнительный пример VB2). При этом достижение оптимальных физических свойств, в частности, прочности при растяжении и разрывного удлинения, при сокращении указанных промежутков времени, обусловленном повышением скорости сшивания, оказывается весьма трудной задачей.

В качестве критерия допустимой механической нагрузки на находящуюся в процессе отверждения медленно отверждающуюся уплотнительную массу кроме или вместо прочности на растяжение и сдвиг зачастую используют показатель твердости по Шору А, равный по меньшей мере 35 или даже 30, при котором уплотнительная масса утрачивает способность к пластической деформации и не смазывается, например, при транспортировке. Типичная твердость по Шору А полностью отвержденной уплотнительной массы часто составляет 45 (+/-10).

В немецком патенте DE 10108136 A1 описаны быстро отверждающиеся уплотнительные массы с длительным временем пригодности для переработки. Параметрами, инициирующими быстрое отверждение, являются температура, инфракрасное излучение или механические усилия, тогда как для максимально возможного увеличения времени пригодности для переработки используют капсулированные или деактивированные катализаторы.

В патенте США US 3645816 описан способ герметизации пробоин в баках для жидкости, предусматривающий использование, например, полисульфидной уплотнительной массы, причем для ускорения отверждения указанную уплотнительную массу рекомендуется нагревать до температуры от 60 до 65°C, что позволяет обеспечить особенно быстрое отверждение до отлипа и полное отверждение, однако нагревание

можно использовать лишь для определенных уплотнительных масс. Кроме того, нагревание крупногабаритных или труднодоступных основ является чрезвычайно затруднительным.

В патенте США US 2009/0135462 A1 описан оптический элемент с
5 двулучепреломляющим слоем на основе полимерной пластины, причем в качестве полимерной рецептуры используют реактопласты или термопласты и плавление осуществляют, в частности, при 190°C. Международная заявка WO 2008/111995 A1 относится к ориентированной полимерной пластине с фотохромным двухцветным
10 материалом, причем используют реактопласты или термопласты, которые плавят при температурах выше 200°C. В международной заявке WO 2009/010423 A1 описаны слоистые композиции на основе соединений с функциональными меркаптогруппами, олигомерных или полимерных соединений с двойными или тройными углерод-углеродными связями и мономерных соединений с двойными или тройными углерод-углеродными связями, которые могут содержать, например, (мет)акрилат,
15 гексаметилендиизоцианат-тетратиол или/и простые тетра/гескааллиловые эфиры.

Известны отверждающиеся при комнатной температуре УФ-отверждаемые однокомпонентные или двухкомпонентные покрытия, в которых отсутствуют серосодержащие полимеры и которые не обладают характерными для авиационных
20 уплотнительных масс особенно ценными свойствами, например, высокой стойкостью к различным средам, в частности, топливу, гидравлической жидкости, конденсатной влаге и противообледенительной жидкости. Подобные покрытия в большинстве случаев основаны на УФ-отверждаемых смесях, содержащих акрилатные форполимеры с двойными связями, способные к радикальной полимеризации и отверждению в присутствии фотоинициатора, используемого в качестве генератора радикалов. Однако
25 полное отверждение подобных уплотнительных масс без УФ-облучения является недостижимым.

Отверждаемые посредством изоцианатов полимерные системы с концевыми меркаптогруппами на рынке уплотнительных масс практически отсутствуют, поскольку
30 они часто отверждаются слишком быстро или/и неконтролируемо и их отверждение не поддается контролю.

В течение нескольких десятилетий предпринимают тщетные попытки предложить основные и уплотнительные массы, которые были бы пригодны для переработки при
комнатной температуре или температурах несколько выше комнатной, в течение, например, по меньшей мере получаса, по меньшей мере четырех часов или даже
35 примерно десяти часов, причем для их отверждения не требовалось бы время, многократно превышающее указанное выше время пригодности для переработки. Очень давно и тщетно пытаются также предложить основную и уплотнительную массу, которая начинает отверждаться «по требованию».

В основу настоящего изобретения была положена задача предложить содержащую
40 полимеры с концевыми меркаптогруппами основную и уплотнительную массу, а также способ нанесения слоев подобной уплотнительной массы на субстраты, в соответствии с которым при длительной пригодности для переработки достигают возможно более короткого времени отверждения. В случае использования подобной уплотнительной массы в сфере авиации и космонавтики она по возможности должна обеспечивать
45 достижение столь же высокого уровня свойств, как и обычно используемые в этой сфере уплотнительные массы. К подобным свойствам относятся высокая устойчивость к разным средам, например, топливу при комнатной температуре, 60°C и 100°C, гидравлической жидкости, конденсатной влаге и противообледенительной жидкости,

высокая термостабильность, высокая гибкость при низких температурах, высокая атмосферостойкость, высокое сопротивление отслаиванию после нанесения на различные субстраты, высокое разрывное удлинение и высокая прочность при растяжении.

5 Другая задача настоящего изобретения состояла в том, чтобы предложить основную и уплотнительную массу, в частности, предназначенную для авиационной промышленности, отверждение которой наступало бы «по требованию». В отсутствие «требования» при определенных условиях предпочтительно также, чтобы

10 Согласно изобретению обнаружена возможность получения основных масс и уплотнительных масс, способных отверждаться «по требованию». Кроме того, обнаружена возможность получения основных масс и уплотнительных масс с чрезвычайно коротким временем отверждения до отлипа, начинающегося после их облучения высокоэнергетическим актиничным излучением, которые могут

15 характеризоваться временем полного отверждения, по порядку величины примерно соответствующего времени их пригодности для переработки (смотри таблицу 2). Обнаружено также, что предлагаемые в изобретении основные и уплотнительные массы обладают почти таким же высоким уровнем свойств, как и обычные основные и уплотнительные массы, используемые в авиационной и космической промышленности.

20 Особенно предпочтительным является предлагаемый в изобретении способ отверждения основанной на серосодержащих полимерах смеси основной массы с отвердителем, который отличается тем, что отверждение происходит «по требованию» и протекает настолько быстро, что время формирования поверхности уплотнительной массы без отлипа после начавшегося отверждения составляет от 0,05 до 5 минут. В

25 предпочтительном варианте начало отверждения смеси В совпадает с началом высокоэнергетического актиничного облучения. Время отверждения до отсутствия отлипа предпочтительно составляет от 0,1 до 4 минут, от 0,2 до 3 минут или от 0,3 до 2 минут.

Таким образом, под предлагаемыми в изобретении основными и уплотнительными

30 массами подразумевают уплотнительные массы нового типа, которые особенно пригодны для использования в авиационной сфере, характеризуются относительно большим временем пригодности для переработки и начинают более интенсивно отверждаться лишь «по требованию», а затем отверждаются с чрезвычайно высокой скоростью. Подобные массы характеризуются особенно быстрым отверждением до

35 отсутствия отлипа.

Указанные задачи решаются также благодаря способу нанесения слоя смеси В или образующейся из нее отверждающейся уплотнительной массы на субстрат, причем смесь В и уплотнительная масса содержат серосодержащие полимеры, который отличается тем, что

40 смесь В является неотвержденной смесью, состоящей из основной массы А и содержащего изоцианат отвердителя,

основная масса А не отверждена и содержит базовый полимер с концевыми меркаптогруппами на основе простого полиэфира, полииоэфира, полисульфида, их сополимеров или/и их смесей,

45 неотвержденная основная масса А, отвердитель или оба эти компонента содержат по меньшей мере один фотоинициатор на основе стерически затрудненного α -аминокетона,

содержащийся в смеси В изоцианат, используемый в качестве отвердителя, обладает

средней функциональностью в интервале от 1,5 до 3,2,

основная масс А, смесь В и уплотнительная масса не содержат основанных на (мет) акрилате соединений/полимеров,

от молекулы по меньшей мере одного фотоинициатора при воздействии
5 высокоэнергетического актиничного излучения отщепляется по меньшей мере один основанный на третичном амине радикал, из которого, в частности, вследствие присоединения атома водорода образуется активный катализатор, катализирующий отверждение уплотнительной массы, и смесь В после воздействия высокоэнергетического актиничного излучения отверждается в температурном интервале от -10 до +70°C,
10 причем после начавшегося отверждения ее называют уплотнительной массой.

Речь при этом может идти также о способе соединения элементов, герметизации или/и заполнения полых или/и промежуточных объемов элементов неотвержденной смесью В, а также о способе получения отвержденной уплотнительной массы.

Необходимость в повышенной температуре для активирования предлагаемого в
15 изобретении фотоинициатора или реализации каталитического действия катализатора, образующегося из фотоинициатора, отсутствует, а требуется лишь высокоэнергетическое актиничное излучение, например, УФ-излучение. Одним из преимуществ изобретения является также возможность отверждения при комнатной температуре или при температуре, незначительно превышающей комнатную, например, при температурах
20 в диапазоне от 10 до 50°C или от 30 до 40°C.

При воздействии высокоэнергетического актиничного излучения от молекулы по меньшей мере одного используемого согласно изобретению фотоинициатора может отщепляться по меньшей мере один радикал на основе третичного амина, который становится активным прежде всего в результате присоединения к нему атома водорода
25 и прежде всего обладает действием катализатора отверждения. В предпочтительном варианте при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения фотоинициатор высвобождает или/и образует амин, причем высвобожденный или/и образовавшийся амин катализирует реакцию между базовым полимером с концевыми меркаптогруппами и основанным на изоцианате отвердителем. В особенно
30 предпочтительном варианте фотоинициатор инициирует или/и ускоряет реакцию изоцианата с меркаптаном, если смесь В подвергают воздействию высокоэнергетического актиничного излучения, или/и фотоинициатор инициирует или/и ускоряет реакцию изоцианата с меркаптаном, если смесь В подвергают воздействию высокоэнергетического актиничного излучения.

Обнаружено также, что быстро и «по требованию» отверждающиеся уплотнительные
35 массы с высоким уровнем свойств могут быть получены из базовых полимеров с концевыми меркаптогруппами и пригодных добавок в том случае, если используемые для отверждения изоцианаты и фотоинициаторы предпочтительно добавляют в таком количестве, чтобы при высокоэнергетическом актиничном облучении молекула
40 фотоинициатора высвобождала по меньшей мере один радикал на основе третичного амина и при этом количество образующегося третичного аминосоединения предпочтительно составляло от 0,05 до 5% масс. или от 0,1 до 4% масс. в пересчете на общий состав предлагаемой в изобретении уплотнительной массы. Указанного количества третичного амина, используемого в качестве катализатора, очевидно,
45 достаточно для отверждения уплотнительных масс, в виде слоев, валиков или наплывов, толщина которых может достигать примерно 7 мм.

В результате расщепления молекулы по меньшей мере одного фотоинициатора, происходящего при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения на

смесь В или/и уже отверждающуюся уплотнительную массу, высвобождается по меньшей мере один радикал на основе третичного амина. При этом фотоинициатор используют не так, как в случае радикального отверждения, например, акрилатов и метакрилатов, а таким образом, чтобы он инициировал протекающую в виде полиприсоединения химическую реакцию между изоцианатом и базовыми полимерами с концевыми меркаптогруппами, выбранными из группы, включающей полимеры или/и сополимеры, которые не содержат мономеров или/и олигомеров или при необходимости могут содержать также от 0,001 до 20% масс. или от 0,5 до 6% масс. мономеров или/и олигомеров. Акрилаты, метакрилаты и другие органические полимерные системы уровня техники содержат большое количество двойных связей, которые обычно отсутствуют в используемых согласно настоящему изобретению базовых полимерах с концевыми меркаптогруппами. Кроме того, при радикальном отверждении (мет) акрилатов преимущественно или обязательно необходим бензоильный радикал, тогда как при отверждении базовых полимеров с концевыми меркаптогруппами требуется образующийся из α -аминоалкильного радикала третичный амин, а необходимость в бензоильном радикале в соответствии с предлагаемым в изобретении способом отсутствует.

Согласно данным авторов настоящего изобретения базовые полимеры с концевыми меркаптогруппами невозможно радикально полимеризовать методами уровня техники с использованием фотоинициатора без компонентов (соединений или групп) с двойными связями, например, на основе (мет)акрилата. Однако к предлагаемой в изобретении основной, или соответственно уплотнительной массе подобные компоненты с двойными связями обычно не добавляют, в связи с чем согласно данным авторов настоящего изобретения радикальное отверждение происходить не может.

В основе химического состава многих УФ-отверждаемых покрытий уровня техники лежат акрилаты, сшивание которых инициируют посредством облучения УФ-излучением, в частности, в присутствии фотоинициаторов. Однако УФ-излучение способно лишь частично проникать в покрытия большой толщины, в связи с чем отверждения слоев, толщина которых составляет, например, более 200 мкм, на практике не осуществляют.

В отличие от этого настоящее изобретение основано на использовании химического превращения изоцианатных групп с меркаптогруппами в присутствии третичного амина, который, очевидно, действует в качестве катализатора указанного превращения. При этом указанное превращение может быть реализовано также в слоях уплотнительной массы, толщина которых существенно превышает 200 мкм, причем отверждению могут быть подвергнуты слои, толщина которых, в частности, может достигать примерно 7 мм, поскольку высвобождаемый фотоинициатором амин, который затем превращается в каталитически активный амин, очевидно, способен распределяться в уплотнительной массе на большой глубине.

В настоящем изобретении речь идет о химическом отверждении, причем предлагаемый в изобретении фотоинициатор используют не по назначению (то есть не в качестве фотоинициатора в собственном смысле этого понятия), а обычно лишь для высвобождения аминорадикалов и формирования катализатора на основе третичного амина.

Неожиданно было обнаружено также, что предлагаемый в изобретении способ хорошо пригоден для реализации даже при температурах отверждения ниже 0°C. Тепло к химической системе снаружи предпочтительно не подводят или почти не подводят, причем смесь В, соответственно уплотнительную массу преимущественно или полностью отверждают под действием высокоэнергетического актиничного излучения в

температурном интервале от -10 до +60°C или от +5 до +60°C. Температуру выше 60°C в соответствии с предлагаемым в изобретении способом создают лишь в редких случаях. Преимущество предлагаемого в изобретении способа состоит в отсутствии необходимости использования повышенных температур. Кроме того, при температурах выше 80°C в некоторых деталях могут возникать обусловленные термическим расширением напряжения, негативное влияющее на качество соседних компонентов, например, алюминиевых сплавов и волокнистых комбинированных материалов. Нагревания до температур выше 40°C или даже выше 60°C чаще всего (если не всегда) достигают лишь в результате актиничного облучения, а в некоторых случаях благодаря экзотермии химических реакций, обычно лишь в течение промежутка времени примерно от 1 до 15 минут. Отверждение предпочтительно осуществляют при температурах от 1 до 60°C, от 5 до 50°C или от 10 до 40°C, причем в отдельных случаях используют также температуру выше 60°C и до 70°C, в течение промежутка времени, составляющего лишь от 0,1 до 15 минут. В особенно предпочтительном варианте температура в течение всего времени отверждения находится в диапазоне от 1 до 40°C. При этом отверждение особенно предпочтительно осуществляют при температурах ниже 40°C в течение большей части или всего времени отверждения.

Предлагаемая в изобретении основная, или соответственно уплотнительная масса предпочтительно содержит по меньшей мере один фотоинициатор, который является соединением по меньшей мере с одной стерически затрудненной третичной аминогруппой. Предлагаемые в изобретении фотоинициаторы могут обладать варьируемой структурой. Важной группой используемых согласно изобретению фотоинициаторов являются α -аминокетоны. Предпочтительным фотоинициатором является подобное соединение со стерически затрудненной аминогруппой, которое при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения высвобождает или/и образует третичный амин. Предпочтительными являются фотоинициаторы, которые при высокоэнергетическом актиничном облучении отщепляют один, два или три радикала третичного амина или/и образуют по меньшей мере одно соединение с одной, двумя или тремя третичными аминогруппами в молекуле.

Предлагаемый в изобретении фотоинициатор при необходимости является латентным катализатором, из которого высвобождается, или соответственно образуется активный катализатор. Однако в некоторых случаях подобные фотоинициаторы до высокоэнергетического актиничного облучения могут обладать очень низкой каталитической активностью.

Предлагаемый в изобретении фотоинициатор предпочтительно относится к группе α -аминокетонов. Химическая структура подобных фотоинициаторов допускает возможность высвобождения аминорадикалов и образования третичного амина под действием высокоэнергетического актиничного облучения, который инициирует или/и ускоряет реакцию между полимером с концевыми меркаптогруппами и основанным на изоцианате отвердителем. При этом обеспечивают пригодность предлагаемой в изобретении смеси В для переработки в течение промежутка времени после смешивания обеих ее компонентов, часто составляющего от 15 минут до 48 часов, предпочтительно от 20 минут до 20 часов или от 30 минут до 4 часов (в отсутствие облучения высокоэнергетическим актиничным излучением). Смесь В является неотвержденной в той мере, что во время ее приготовления и хранения не происходит сильного отверждения как самой смеси В, так и соответствующих исходных масс.

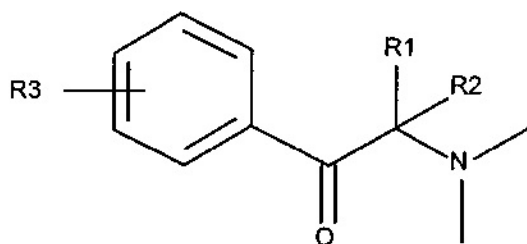
В случае если основную массу, или соответственно уплотнительную массу подвергают высокоэнергетическому актиничному облучению, это сопровождается отверждением

«по требованию» (особенно быстрым поверхностным отверждением, определяемым временем отверждения до отлипа) и быстрым полным отверждением. Причем сначала образуется не дающий отлипа наружный слой, а затем происходит быстрое отверждение на глубине. При этом время отверждения до отлипа часто находится в диапазоне от 0,01 до 10 минут, а время полного отверждения в зависимости от толщины слоя достигает значений, составляющих от 1 до 1000 минут. При этом время отверждения до отлипа подлежащего облучению слоя уплотнительной массы толщиной 1 мм часто находится в диапазоне от 0,01 до 4 минут, а время его полного отверждения в зависимости от толщины составляет всего от 1 до 200 минут. Время отверждения до отлипа подлежащего облучению слоя уплотнительной массы толщиной 4 мм часто находится в диапазоне от 0,01 до 4 минут, а время его полного отверждения в зависимости от толщины составляет всего от 5 до 800 минут. Время отверждения до отлипа подлежащего облучению слоя уплотнительной массы толщиной 7 мм часто находится в диапазоне от 0,01 до 4 минут, а время его полного отверждения в зависимости от толщины составляет всего от 10 до 1000 минут.

Фотоинициатор может являться компонентом основной массы А или/и отвердителя. Следовательно, фотоинициатор является также компонентом подготовленной для использования смеси В. Фотоинициатор предпочтительно выполняет функцию латентного катализатора, предоставляющего третичный амин, который обладает действием катализатора.

В отличие от третичного амина первичные или/и вторичные амины реагируют с изоцианатом и без активирования, например, без нагревания или облучения. Однако в соответствии с настоящим изобретением присутствие указанных аминов не имеет никакого значения, поскольку они не обладают или почти не обладают каталитическим действием, а действуют как реагенты, в результате превращения которых образуются производные мочевины, также не обладающие или почти не обладающие каталитическим действием. Каталитически активные первичные или/и вторичные амины в результате превращения расходуются и превращаются в не обладающие каталитическим действием вещества. Однако присутствие небольших количеств подобных веществ в уплотнительной массе обычно не создает помех, но и не приносит пользы.

По меньшей мере одним фотоинициатором предпочтительно является соединение на основе стерически затрудненного третичного амина общей формулы [1]:



[1].

молекула которого может содержать одну, две или три третичные аминогруппы, причем R1 независимо от других остатков означает H, OH, CH₃, CH₃CH₂, третичный амин N-(R4)₂, циклогексан, толуол, этилбензол или этилметилбензол, R2 независимо от других остатков означает H, OH, CH₃, CH₃CH₂, N-(R4)₂, циклогексан, толуол, этилбензол или этилметилбензол, R3 независимо от других остатков означает H, OH, CH₃, CH₃O, S-CH₃ или морфолин и R4 независимо от других остатков означает CH₃

или CH_3CH_2 .

В соответствии с настоящим изобретением по меньшей мере один фотоинициатор на основе стерически затрудненного третичного амина под действием актиничного излучения расщепляется, в частности, по уравнению (1) по меньшей мере на два разных радикала. При этом из молекулы фотоинициатора образуется по меньшей мере один бензоильный радикал и по меньшей мере один α -аминоалкильный радикал. Затем эти радикалы превращаются предпочтительно по уравнениям (2) и (3) в соответствующие соединения. При этом образуются бензальдегид и третичный алкил-амин.

Уравнение (1):

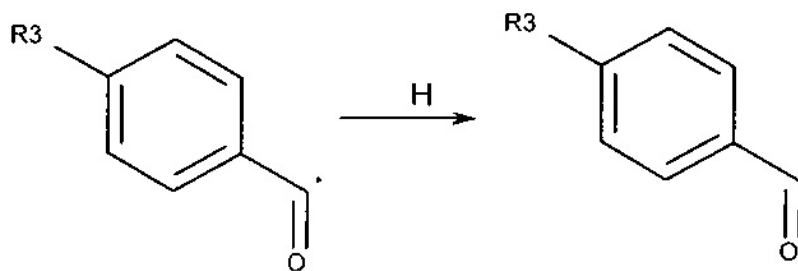


стерически затрудненный
третичный амин

бензоильный
радикал

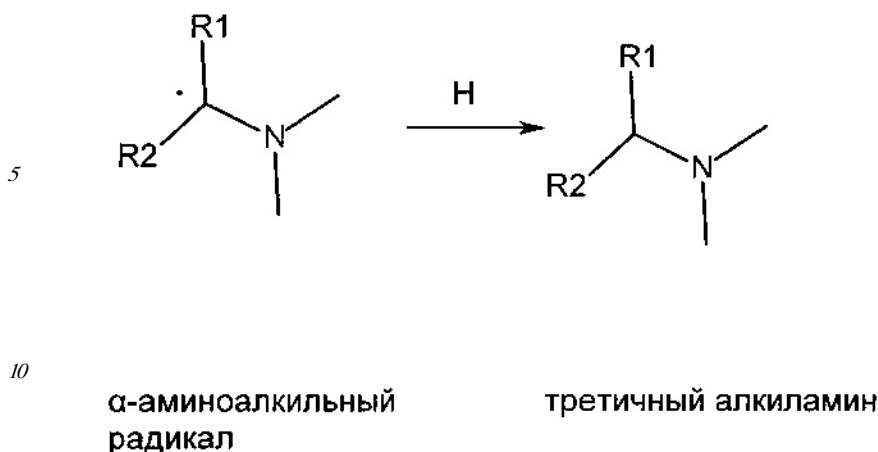
α -амино-
алкильный
радикал

Уравнения (2) и (3):



бензоильный радикал

бензальдегид



При этом третичный алкиламин выполняет функцию катализатора, в то время как бензальдегид обычно не мешает системам полимеров с концевыми меркаптогруппами, а также не обладает каким-либо положительным действием.

Фотоинициатором для предлагаемой в изобретении основной массы, или соответственно уплотнительной массы, предпочтительно является α-аминокетон. Особенно предпочтительно, если по меньшей мере один фотоинициатор является α-аминокетоном с одной, двумя или тремя третичными аминогруппами, в частности, с 10-60 атомами углерода и молекулярной массой в диапазоне от 190 до 750 г/моль. При этом в предпочтительном варианте фотоинициатор расщепляется на два разных радикала. В результате расщепления фотоинициатора образуется а) по меньшей мере один бензоильный радикал с 8-25, 8-20 или 8-12 атомами углерода и молекулярной массой в диапазоне от 106 до 270 г/моль, от 120 до 240 г/моль или от 176 до 200 г/моль и б) по меньшей мере один α-аминоалкильный радикал с 3-30, 8-25 или 13-20 атомами углерода и молекулярной массой в диапазоне от 87 до 400 г/моль, от 150 до 300 г/моль или от 192 до 250 г/моль. Затем из радикала на основе α-аминоалкила в результате отбора атома водорода образуется третичный алкиламин с 3-30, 8-25 или 13-20 атомами углерода и молекулярной массой в диапазоне от 87 до 400 г/моль, от 150 до 300 г/моль или от 192 до 250 г/моль. Третичный алкиламин обладает более высокой основностью по сравнению с соответствующим фотоинициатором и, очевидно, действует как катализатор.

Особенно предпочтительными являются фотоинициаторы, которые относятся к группе α-аминокетонов и содержат в альфа-положении по меньшей мере одну стерически затрудненную аминогруппу, например, такие как 2-диметиламино-2-(4-метилбензил)-1-(4-морфолин-4-ил-фенил)бутан-1-он, 2-бензил-2-диметиламино-1-(4-морфолинофенил)бутанон-1 или/и 2-метил-1[4-(метилтио)фенил]-2-морфолинопропан-1-он.

В особенно предпочтительных вариантах фотоинициаторы, например, 2-диметиламино-2-(4-метилбензил)-1-(4-морфолин-4-ил-фенил)бутан-1-он или/и 2-бензил-2-диметиламино-1-(4-морфолинофенил)бутанон-1, под действием УФ-излучения расщепляются на 4-морфолинбензоильный радикал и бензолэтанамина, α-этил-N,N,4-триметильный радикал, соответственно на 4-морфолинбензоильный радикал и бензолэтанамина, α-этил-N,N-диметильный радикал. Бензолэтанамина, α-этил-N,N,4-триметильный радикал и бензолэтанамина, α-этил-N,N-диметильный радикал обычно не оказывают каталитического действия на реакцию отверждения. Затем из радикала, например, из бензолэтанамина, α-этил-N,N,4-триметильного радикала, в результате отбора атома водорода может образоваться третичный алкиламин, например, бензолэтанамина, α-этил-N,N,4-триметил. Источниками присоединяемого радикалом

водорода могут быть, например, присутствующие полимеры или/и другие органические соединения с водородсодержащими группами. Образующиеся третичные алкиламины обычно обладают более высокой основностью по сравнению с фотоинициатором и, очевидно, действуют как катализаторы. Более высокая основность образующегося третичного амина по сравнению с основностью фотоинициатора в принципе можно оценивать по соответствующему показателю кислотности. Положительной особенностью или/и результатом более высокой основности является ускорение протекающей между тиолом и изоцианатом реакции и особенно быстрое отверждение уплотнительной массы.

Указанные выше фотоинициаторы согласно уровню техники используют в УФ-отверждаемых покрытиях на основе акрилатов. Неожиданно было обнаружено, что согласно настоящему изобретению указанные фотоинициаторы инициируют или/и ускоряют также превращение изоцианата с меркаптаном при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения, например, УФ-излучения, на смесь В. Неожиданным является то обстоятельство, что фотоинициатор, высвобождающий сравнительно небольшие количества третичных аминорадикалов, предоставляет достаточные количества третичного аминосоединения, оказывающие каталитическое действие на отверждение основных масс.

Кроме того, можно использовать также фотосенсибилизаторы. При этом в принципе можно использовать любой фотосенсибилизатор, который смещает спектр поглощения в необходимый диапазон длин волн подлежащего использованию излучения, в частности, в диапазон УФ-А. УФ-А-диапазон особенно пригоден для отверждения слоев большей толщины, причем УФ-А-излучение не вызывает образования озона. В отличие от фотоинициаторов фотосенсибилизаторы смещают спектр поглощения, например, из коротковолнового диапазона УФ-С (от 200 до 280 нм) или/и УФ-В (от 280 до 315 нм) в длинноволновый диапазон УФ-А (от 315 до 380 нм).

Таким образом, для специфического корректирования спектрального диапазона поглощения основной массы, или соответственно уплотнительной массы посредством по меньшей мере одного фотосенсибилизатора предпочтительно можно использовать также смеси фотосенсибилизаторов с фотоинициаторами. Используемыми фотосенсибилизаторами предпочтительно являются фотоинициаторы, которые не высвобождают третичный амин, однако способствуют приведению спектрального диапазона поглощения в соответствие с той или иной сферой применения. Примерами подобных смесей являются смеси, состоящие, например, по меньшей мере из одного фотосенсибилизатора, выбранного из группы, включающей бензофенон и изопропилтиоксантон ИТХ, и по меньшей мере одного фотоинициатора на основе стерически затрудненного амина, например, такого как 2-диметиламино-2-(4-метилбензил)-1-(4-морфолин-4-илфенил)бутан-1-он, 2-бензил-2-диметиламино-1-(4-морфолинофенил)бутанон-1 или/и 2-метил-1[4-(метилтио)фенил]-2-морфолинопропан-1-он.

Отверждение происходит вследствие химического превращения меркаптогрупп с изоцианатными группами, в результате которого образуется по меньшей мере один тиоуретан. Результатом отщепления радикала от фотоинициатора является устранение стерического затруднения. Активный катализатор, который характеризуется повышенной основностью и отсутствием стерического затруднения, образуется из радикала лишь вследствие присоединения к нему атома водорода.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом фотоинициатор не используют для высвобождения радикалов, как при радикальном сшивании, например,

УФ-отверждении, или подобное применение фотоинициатора имеет лишь второстепенное значение, а используют только или преимущественно для высвобождения радикала и образования амина в качестве катализатора. При этом фотоинициатор, очевидно, действует как латентный катализатор. Кроме того, после отщепления аминорадикала от фотоинициатора, образования аминосоединения и катализа процесса отверждения амин находится в свободной форме и продолжает оказывать каталитическое действие после прекращения высокоэнергетического актиничного облучения, в связи с чем обычно происходит последующее каталитическое отверждение. Речь при этом идет об отверждении уплотнительной массы, продолжающемся по завершении высокоэнергетического облучения. Данное обстоятельство, очевидно, представляет собой нечто особое по сравнению с отверждением акрилатных составов.

Высокоэнергетическое актиничное излучение инициирует или/и ускоряет химическое превращение базового полимера с отвердителем. Тем самым предоставляется возможность начинать отверждение «по требованию». «Требование» реализуют путем воздействия высокоэнергетического актиничного излучения, например, ультрафиолетового излучения. Это позволяет задавать начальный момент отверждения и инициировать его. После начавшегося отверждения смесь В называют уплотнительной массой.

Превращение изоцианатных групп с меркаптогруппами является главной реакцией при отверждении уплотнительной массы. Помимо этой реакции может происходить также, например, превращение изоцианата по меньшей мере с одним спиртом. Речь при этом идет о спиртах, которые независимо друг от друга содержат, в частности, от 2 до 12 атомов углерода и одну, две или три гидроксильные группы. Превращение по меньшей мере одного подобного спирта с изоцианатными группами сопровождается образованием полиуретановых соединений. Это позволяет положительно влиять на механические свойства. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления изобретения предпочтительно добавляют от 0,1 до 10% масс. по меньшей мере одного подобного спирта. Однако предпочтительным является доминирование реакции между изоцианатными группами и меркаптогруппами, и только до 10% изоцианатных групп реагирует по меньшей мере с одним спиртом. В соответствии с этим общее количество изоцианатных групп и суммарное количество меркаптогрупп и гидроксильных групп, содержащихся в смеси В и уплотнительной массе, предпочтительно находятся по меньшей мере в стехиометрическом соотношении около 1:1 или по меньшей мере 1:1, причем предпочтительным является избыток изоцианатных групп.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом фотоинициатор активируется при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения, однако используется не так, как в случае радикального отверждающихся покрытий, а прежде всего лишь для высвобождения третичного аминорадикала. Третичный аминорадикал обычно превращается в третичное аминосоединение без необходимости реализации особых мероприятий. Высвободившийся третичный аминорадикал образует, в частности, с водородом амин, который служит для каталитического инициирования или/и каталитического ускорения химической реакции между изоцианатными группами и меркаптогруппами при химическом отверждении. Образующийся третичный амин, очевидно, выполняет функцию катализатора, который делает возможным или/и ускоряет реакцию(-ии) отверждения. Образующийся третичный амин инициирует реакции между компонентами основной массы и отвердителя или/и ускоряет их. Третичный амин, очевидно, действует как катализатор отверждения с изоцианатом в принципе как при низких, так и при повышенных температурах.

Актиничное облучение, в частности, УФ-облучение, в принципе можно выполнять в течение промежутка времени, составляющего от одной секунды до шести часов. В зависимости от толщины слоя или/и источника излучения продолжительность актиничного облучения предпочтительно составляет от одной секунды до 15 минут, причем в принципе можно выполнять также более длительное облучение. Однако сколь-
 5 нибудь существенное улучшение часто не может быть достигнуто уже по истечении пяти минут. Промежуток времени, в течение которого выполняют актиничное УФ-облучение с дозой по меньшей мере 80 мДж/см^2 , обычно составляет от пяти секунд до двух минут. В соответствии с этим достаточной обычно является доза УФ-облучения
 10 $100 \pm 20 \text{ мДж/см}^2$. Во многих вариантах осуществления изобретения после облучения высокоэнергетическим актиничным излучением, а также без подобного предварительного облучения происходит последующее каталитическое отверждение, длительность которого часто составляет несколько часов или несколько дней. Подобное последующее каталитическое отверждение вне зависимости от того, образуется ли
 15 активный катализатор, где происходит его образование (в частности, в трудно доступных или недоступных для излучения местах) и каково его количество в уплотнительной массе, всегда обеспечивает высокое качество отверждения.

В качестве высокоэнергетического актиничного излучения можно использовать, в частности, УФ-излучение, а также (как альтернативу или дополнительно) электронное излучение. Указанные виды излучения пригодны, поскольку они охватывают
 20 необходимый для активирования фотоинициатора энергетический диапазон, в частности, УФ-диапазон, включая ультрафиолетовые лучи спектра C (UVC), спектра B (UVB), спектра A (UVA) или/и ультрафиолетового и видимого спектра (UWIS). Для облучения можно использовать по меньшей мере один УФ-излучатель, например, по меньшей
 25 мере один высокопроизводительный УФ-излучатель, мощность которого предпочтительно составляет более 400 Вт, по меньшей мере один маломощный УФ-излучатель, мощность которого составляет менее 120 Вт, или/и по меньшей мере один УФ-излучающий диод, а также по меньшей мере один флуоресцентный источник УФ-излучения или/и по меньшей мере один излучатель электронов. При облучении в
 30 диапазоне UVA отсутствует образование озона, а также предоставляется возможность отверждения слоев большой толщины, например, находящейся в примерном диапазоне от 2 до 7 мм.

В дальнейшем для простоты часто используют только термин «УФ-свет», соответственно «УФ-излучение», без указания соответствующего диапазона длин волн. Однако на практике чаще всего используют УФ-излучение.

Реакция в соответствии с предлагаемым в изобретении способом протекает гораздо быстрее по сравнению с обычными уплотнительными массами без
 35 высокоэнергетического актиничного облучения и без катализируемого превращения. Инициирование реакции посредством высокоэнергетического излучения может быть обнаружено по чрезвычайно быстрому поверхностному отверждению, которое при
 40 известных обстоятельствах происходит в течение нескольких секунд. Ускорение реакции можно обнаружить по ускоренному полному отверждению.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом уплотнительная масса может обладать твердостью по Шору А, равной по меньшей мере 10, по истечении
 45 промежутка времени после начала высокоэнергетического актиничного облучения, составляющего от 5 до 600 минут, или/и твердостью по Шору А в диапазоне от 30 до 60 по истечении двух недель после начала высокоэнергетического актиничного облучения. Обусловленное последующим отверждением значительное повышение

твердости происходит также вплоть до полного отверждения. При этом скорость отверждения можно регулировать путем варьирования содержания фотоинициатора и третичного амина: чем выше их содержание, тем быстрее может происходить отверждение. Чем быстрее происходит отверждение, тем короче пригодное для

5 переработки время.

Указанные выше фотоинициаторы согласно уровню техники используют в УФ-отверждаемых покрытиях на основе акрилатов. В соответствии с настоящим изобретением фотоинициаторы неожиданно инициируют или/и ускоряют также реакцию

10 изоцианатов с меркаптанами, если смесь В подвергается воздействию высокоэнергетического актиничного излучения. При этом неожиданным оказалось то обстоятельство, что фотоинициатор, высвобождающий сравнительно незначительные количества третичных аминорадикалов, предоставляет обладающие каталитическим действием третичные аминосоединения в количествах, достаточных для отверждения основных масс.

15 Кроме того, неожиданно обнаружено, что использование предлагаемой в изобретении системы уплотнительных масс позволяет отверждать также слои большой толщины. Превращение изоцианата с меркаптаном сильно ускоряют уже весьма незначительные количества катализатора, в частности, третичного амина, в связи с чем для высвобождения аминорадикалов и образования соответствующих следовых количеств

20 амина также достаточны уже незначительные дозы высокоэнергетического актиничного излучения.

При этом химический состав основной(-ых) массы(-) А или/и В, а также химический состав отверждающейся уплотнительной массы можно выбирать таким образом, чтобы

25 высокоэнергетическое актиничное излучение, например, УФ-излучение, поглощалось лишь в незначительной степени. Основные компоненты основной массы или

уплотнительной массы обычно отличаются высокой проникаемостью для высокоэнергетического актиничного излучения. В особенности при выборе наполнителей предпочтительно следует обращать внимание на то, чтобы они отличались максимально

30 высокой проникаемостью для выбранного излучения. Электронные лучи обычно проникают через образующие основную или уплотнительную массу вещества гораздо сильнее, нежели УФ-излучение. В связи с этим наполнители и другие добавки, вводимые в состав одной из указанных масс, предпочтительно следует выбирать таким образом, чтобы они незначительно или вовсе не поглощали выбранное для отверждения

35 излучение, в частности, например, УФ-излучение, то есть обладали как можно более высокой проникаемостью для излучения выбранного типа. Подобные вещества предпочтительно характеризуются отсутствием поглощения или слабым поглощением в области УФ-спектра или используемого для облучения УФ-света. Наполнители обычно добавляют к смеси, или соответственно уплотнительной массе с целью улучшения механических свойств. При необходимости реализуемому контролю

40 проникаемости излучения прежде всего подлежат наполнители на основе карбоната кальция и полых микросфер из стекла или полимера.

В соответствии с этим вещества (например, добавляемые к основной массе и отвердителю наполнители), которые характеризуются явным поглощением в спектральной области подлежащего использованию высокоэнергетического актиничного

45 излучения или поглощением, гораздо более высоким по сравнению с поглощением серосодержащих полимеров основной массы, предпочтительно не добавляют или их количество не превышает 1 или 5% масс.

Другое важное преимущество изобретения состоит в том, что после инициирования

процесса отверждения надежное и полное отверждение достигается и без облучения УФ-светом, хотя оно и происходит спустя длительное время, например, по истечении промежутка времени, составляющего от 1 до 21 дней. Данное обстоятельство особенно важно для тех сфер применения, в соответствии с которыми уплотнительную массу вводят в полости, зазоры между элементами или/и другие места, например, закрытые для проникания УФ-излучения. Обеспечение как можно более полного отверждения всей введенной основной массы отвердителем при каждом применении имеет особенно большое значение в производстве самолетов.

Особенно предпочтительной является основная масса, или соответственно уплотнительная масса на основе серосодержащих базовых полимеров, например, простого полиэфира с концевыми меркаптогруппами, политиоэфира с концевыми меркаптогруппами, полисульфида с концевыми меркаптогруппами, соответствующих сополимеров или/и соответствующих смесей, используемых согласно изобретению в качестве базовых полимеров. При этом эпоксицированные базовые полимеры предпочтительно не используют. Недостаток эпоксицированных полисульфидов состоит в трудности управления скоростью их превращения, например, с изоцианатами или аминами. Кроме того, механические свойства отвержденных уплотнительных масс на основе эпоксицированных полисульфидов (в частности, прочность при растяжении и удлинение) в большинстве случаев не соответствуют требованиям, предъявляемым к высококачественным авиационным уплотнительным массам.

Еще более предпочтительной является основная масса на основе полисульфида с концевыми меркаптогруппами, соответствующих сополимеров или/и соответствующих смесей. Под сополимерами, в частности, подразумевают сополимеры на основе простого полиэфир-политиоэфира, простого полиэфир-полисульфида или/и политиоэфир-полисульфида.

В качестве полисульфидных полимеров с концевыми меркаптогруппами в предлагаемых в изобретении составах основной массы А, смеси В и получаемой из них уплотнительной массы предпочтительно используют длинноцепные полимеры с молекулярной массой, в частности, находящейся в диапазоне от 2800 до 9000 г/моль, например, Thioplast® G131, особенно предпочтительно с молекулярной массой в диапазоне от 3300 до 5000 г/моль, например, Thioplast® G10, Thioplast® G12, Thioplast® G1, Thiokol® LP 32 или/и Thiokol® LP 12.

В качестве полисульфидных полимеров с концевыми меркаптогруппами в предлагаемых в изобретении составах основной массы А, смеси В и получаемой из них уплотнительной массы при необходимости дополнительно используют короткоцепные полимеры с молекулярной массой, в частности, находящейся в диапазоне от 100 до 3200 г/моль, от 400 до 2800 г/моль или/и от 500 до 1200 г/моль, например, Thiokol® LP3, Thioplast® G4, Thioplast® G22 или Thioplast® G44.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения в качестве полисульфидных полимеров с концевыми меркаптогруппами или/и политиоэфиров с концевыми меркаптогруппами в предлагаемых в изобретении составах основной массы А, смеси В и получаемой из них уплотнительной массы предпочтительно используют, с одной стороны, длинноцепные полимеры с молекулярной массой, в частности, находящейся в диапазоне от 2800 до 9000 г/моль или от 3300 до 5000 г/моль, а, с другой стороны, короткоцепные полимеры с молекулярной массой, находящейся в диапазоне от 400 до 2800 г/моль или от 500 до 1200 г/моль, причем отношение длинноцепных полимеров к короткоцепным полимерам предпочтительно составляет от 25:1 до 0,5:1, от 10:1 до 1:1

или от 6:1 до 2:1.

В качестве простых полиэфиров с концевыми меркаптогруппами в предлагаемых в изобретении составах основной массы А, смеси В и получаемой из них уплотнительной массы предпочтительно используют жидкие полимеры с молекулярной массой, в частности, находящейся в диапазоне от 100 до 7000 г/моль или от 500 до 6000 г/моль, особенно предпочтительно от 1000 до 3000 г/моль, которые в соответствующих количествах присутствуют также в получаемой из них уплотнительной массе.

В качестве полииоэфиров с концевыми меркаптогруппами в предлагаемых в изобретении составах основной массы А, смеси В и получаемой из них уплотнительной массы предпочтительно используют жидкие полимеры с молекулярной массой в частности, находящейся в диапазоне от 500 до 6000 г/моль, особенно предпочтительно от 1000 до 3000 г/моль.

Содержание реакционноспособных меркаптогрупп, присутствующих в серосодержащих базовых полимерах, предпочтительно составляет от 0,5 до 10% масс., от 0,8 до 8% масс. или от 1 до 6% масс. в пересчете на общий базовый полимер.

Общее содержание серы в серосодержащих базовых полимерах предпочтительно составляет от 1 до 50% масс., от 2 до 45% масс. или от 10 до 38% масс.

Средняя функциональность реакционноспособных концевых меркаптогрупп в серосодержащих базовых полимерах (в расчете на молекулу) предпочтительно составляет от 1,5 до 2,5 или от 1,9 до 2,2. С другой стороны, во многих вариантах осуществления изобретения серосодержащие базовые полимеры с гидроксильными функциональными группами предпочтительно не используют. Серосодержащий базовый полимер особенно предпочтительно не содержит других функциональных групп, кроме реакционноспособных концевых меркаптогрупп.

Серосодержащие базовые полимеры предпочтительно обладают средней температурой стеклования (T_g) в интервале от -80 до -30°C или от -60 до -40°C (T_g измеряют в соответствии с принятым в производстве автобусов методом испытания АІТМ 1-0003, июнь 1995).

По мере повышения содержания серы возрастает стойкость к топливной смеси. Базовый полимер или/и содержащий соответствующий базовый полимер состав, в частности, основная масса А, основная масса В или/и уплотнительная масса, помимо полимеров/сополимеров с концевыми меркаптогруппами при необходимости могут содержать также от 0 или от 0,001 до 10% масс или от 0,01 до 5% масс. соответствующих олигомеров или/и полимеров, в частности, выбранных из группы, включающей короткоцепные органические сульфиды или/и короткоцепные органические тиоэфиры. Короткоцепные молекулы могут способствовать структурированию или/и изменению вязкости базового полимера. Преимущество присутствия олигомеров в базовом полимере часто проявляется в дополнительном улучшении механических свойств, соответственно возможности корректировки последних.

Кроме того, к основной массе, или соответственно уплотнительной массе можно добавлять спирты без двойных связей, молекула которых содержит до 12 атомов углерода, или/и полиолы без двойных связей с 4-100 атомами углерода в молекуле, в общем количестве до 10% масс. Спирты могут способствовать, например, модифицированию механических свойств уплотнительных масс. Они предпочтительно обладают молекулярной массой в диапазоне от 100 до 3000 г/моль. При этом особенно предпочтительными являются спирты и полиолы следующих типов: насыщенный спирт, сложный полиэфирполиол, простой полиэфирполиол, поликарбонатполиол и смеси указанных соединений. Подобно силанам/силанолам/силоксанам (сокращенно

называемых в настоящем описании силанами) указанные спирты и полиолы могут участвовать в отверждении уплотнительной массы в качестве второстепенных сшивающих агентов. Силаны являются промоторами адгезии, однако не каждый силан выполняет дополнительную функцию сшивающего агента.

5 Для регулирования, в частности, для корректировки механических свойств уплотнительной массы к основной массе А, отвердителю или/и смеси В при необходимости можно добавлять по меньшей мере один спирт или/и по меньшей мере один полиол. В базовом полимере при необходимости предпочтительно может присутствовать также по меньшей мере один полиол, например, соответственно по
10 меньшей мере один сложный полиэфирполиол, простой полиэфирполиол или/и поликарбонатполиол, содержание которого в базовом полимере предпочтительно может составлять от 0,001 до 15% масс. или от 0,1 до 8% масс. в пересчете на базовый полимер. Присутствие полиола в базовом полимере, в частности, способствует изменению кинетических и механических свойств, а возможно также вязкости.

15 Предлагаемым в изобретении составом является либо основная масса А, для применения которой к ней дополнительно должен быть примешан отвердитель, либо однокомпонентная основная масса В, под которой подразумевают основную массу А с примешанным к ней отвердителем, причем указанный однокомпонентный состав, который называют смесью В, по меньшей мере с целью длительного хранения
20 предпочтительно можно замораживать. Основным компонентом системы уплотнительных масс, или соответственно состава, является состоящая по меньшей мере из двух компонентов система, которая включает неотвержденную основную массу А, отвердитель на изоцианатной основе и получаемую из них путем смешивания однокомпонентную смесь В, или соответственно уплотнительную массу. При этом
25 любые основные, или соответственно уплотнительные массы содержат базовый полимер с концевыми меркаптогруппами по меньшей мере одного типа. Указанные массы предпочтительно содержат соответственно по меньшей мере один базовый полимер с концевыми меркаптогруппами на основе полисульфида, один базовый полимер с концевыми меркаптогруппами на основе политиоэфира или/и один базовый полимер
30 с концевыми меркаптогруппами на основе полисульфида и политиоэфира, которые могут находиться также в виде смеси полимеров или/и в виде сополимера, например, блоксополимера. Система уплотнительных масс, неотвержденная основная масса А, отвердитель или/и смесь В отличаются тем, что все они содержат по меньшей мере один фотоинициатор, который высвобождает или/и образует третичный амин, причем
35 высвобожденный или/и образующийся амин катализирует отверждение содержащим изоцианат отвердителем.

Основная масса или/и уплотнительная масса предпочтительно не содержат:

- соединений/полимеров на основе (мет)акрилата,
- более 10% масс. или более 4% масс. любых полиолов с 4-100 атомами углерода в
40 молекуле, в частности, сложных полиэфирполиолов, простых полиэфирполиолов, поликарбонатполиолов или/и полиуретанполиолов соответственно с 4-100 атомами углерода в молекуле или/и короткоцепных спиртов, содержащих до пяти атомов углерода, или даже вовсе не содержит указанных выше полиолов и спиртов,
- катализаторов на основе металлов,
- 45 - полиенов любых других типов, органических полимеров и сополимеров с двойными связями, за исключением силанов, например, таких как винилсиланы, акрилсиланы и метакрилсиланы,
- эпоксидированных базовых полимеров,

- стиролов,
- винилсодержащих полимеров/сополимеров,
- более 5% масс. базовых полимеров с силановыми/силоксановыми концевыми группами,

5 - полиуретанов, в которых содержание полиолов, обладающих действием пластификатора, составляет более 10% масс.,

- сильно поглощающих УФ-излучение веществ, например, поглощающих УФ-излучение пигментов, таких как диоксид титана,
- хроматов,

10 - более 2% масс. карбоновых кислот,

- более 2% масс. минеральных кислот или/и
- более 0,5% масс. воды.

В зависимости от варианта осуществления изобретения в основных массах или/и уплотнительных массах могут отсутствовать все или некоторые из вышеуказанных веществ и добавок. Во многих вариантах осуществления изобретения предпочтительно не добавляют никаких эпоксицианированных базовых полимеров, например, эпоксицианированных полисульфидов. Кроме того, во многих вариантах осуществления изобретения предпочтительно не добавляют никаких смол с двойной связью.

В соответствии с настоящим изобретением отвердитель всегда основан на изоцианате. Отвердитель обычно не содержит оксида марганца, неорганического пероксида или органического пероксида, не содержит или практически не содержит воду или/и часто не содержит пластификаторов. Изоцианат предпочтительно добавляют только к отвердителю. Таким образом, отверждение уплотнительной массы осуществляют посредством по меньшей мере одного соединения на основе изоцианата.

Ниже по меньшей мере одно соединение на изоцианатной основе иногда недифференцированно называют изоцианатом независимо от того, идет ли речь о мономерах, олигомерах, полимерах или/и сополимерах. В соответствии с настоящим изобретением определение «изоцианат» используют для обозначения соответственно по меньшей мере одного алифатического, циклоалифатического или/и ароматического изоцианата на основе монофункционального, бифункционального или/и

30 трехфункционального мономерного изоцианата, на основе монофункционального, бифункционального или/и трехфункционального олигомерного или/и полимерного изоцианата (всех их обозначают полиизоцианатами) или/и на основе монофункциональных, бифункциональных или/и трехфункциональных изоцианатных

35 форполимеров. При этом по меньшей мере одно подобное основанное на изоцианате соединение выбирают из указанной выше группы. При этом определение «изоцианат» используют также для обозначения изоцианатных групп в самом общем случае. Таким образом, по меньшей мере одно основанное на изоцианате соединение предпочтительно выбирают из группы, включающей алифатический, циклоалифатический или/и

40 ароматический изоцианат на основе монофункционального, бифункционального или/и трехфункционального мономерного изоцианата, на основе монофункционального, бифункционального или/и трехфункционального олигомерного или/и полимерного изоцианата или/и на основе монофункциональных, бифункциональных или/и трехфункциональных изоцианатных форполимеров.

45 Все указанные выше изоцианаты предпочтительно способны смешиваться друг с другом, поскольку все они предпочтительно находятся в жидком состоянии. Изоцианат выполняет функцию реагента, взаимодействующего прежде всего с меркаптогруппами базового полимера. Выбор изоцианата, или соответственно изоцианатов оказывает

существенное влияние на условия отверждения и механические свойства уплотнительных масс. Все указанные выше изоцианаты предпочтительно являются неблокированными или частично неблокированными соединениями. Изоцианат предпочтительно не содержит атомов галогена или/и блокирующих групп, например, групп диэтилмалоната, 3,5-диметилпиразола или капролактама.

Изоцианатные группы могут быть соединены, например, по меньшей мере с одной алкильной группой, например, по меньшей мере одной алкильной группой с 6-12 атомами углерода, в частности, выбранной из группы, включающей алкильные остатки от C_6H_{12} до $C_{12}H_{24}$, по меньшей мере с одной фенильной группой, по меньшей мере с одной толуильной группой, по меньшей мере с одной дифенилалкильной группой, по меньшей мере с одной циклогексильной группой или/и по меньшей мере с одним полимером/сополимером.

Отвердитель содержит по меньшей мере одно основанное на изоцианате соединение. Изоцианат используют в качестве отвердителя. Отвердитель предпочтительно содержит по меньшей мере один изоцианат с общим содержанием основанных на изоцианате соединений в диапазоне от 20 до 100% масс., от 30 до 98% масс., от 40 до 95% масс., от 50 до 90% масс., от 60 до 85% масс., или от 70 до 80% масс. При этом все необходимое количество изоцианата можно использовать в виде форполимеров с изоцианатными концевыми группами.

При этом NCO-группы изоцианата прежде всего химически взаимодействуют с меркаптогруппами базового полимера и при необходимости также с небольшим количеством других соединений с меркаптановой основой, например, меркаптопропилтриметоксисилана. Последний можно добавлять к основной массе или смеси В, в частности, в количестве от 0,1 до 5% масс. с целью корректировки механических свойств и адгезии. Кроме того, в некоторых случаях могут протекать также химические реакции между изоцианатом и по меньшей мере одним спиртом.

Хотя функциональность изоцианата в принципе может находиться в интервале от 1 до 4, чаще всего речь идет о смеси изоцианатов с разной функциональностью. Средняя функциональность по меньшей мере одного используемого в качестве отвердителя изоцианата предпочтительно находится в диапазоне от 1,5 до 3,6 или от 2,0 до 3,2. Изоцианатом предпочтительно является соответственно по меньшей мере один алифатический, циклоалифатический или/и ароматический изоцианат, независимо друг от друга соответственно содержащий от одной до четырех изоцианатных групп в молекуле или/и по меньшей мере один форполимер со средним числом изоцианатных групп в молекуле по меньшей мере от 1,6 до 4,0.

Добавляемый к отвердителю изоцианат особенно предпочтительно находится в форме мономера, олигомера или/и форполимера на основе гексаметилендиизоцианата, изофорондиизоцианата, дифенилметандиизоцианата (МДИ) или/и толуилендиизоцианата (ТДИ).

В случае если изоцианат является полиизоцианатом, предпочтительно используют по меньшей мере один гексаметиленполиизоцианат, по меньшей мере один изофоронполиизоцианат, по меньшей мере один толуиленполиизоцианат и/или по меньшей мере один дифенилметанполиизоцианат.

Особенно предпочтительным, в частности, является изоцианат на основе по меньшей мере одного форполимера с изоцианатными концевыми группами, предпочтительно одного форполимера с основными цепями, основанными на полиоле, сложном полиэфире, простом полиэфире, полисульфиде или/и политиоэфире, или/и предпочтительно изоцианат в виде соответствующих мономеров или/и олигомеров.

Особенно предпочтительными являются форполимеры с концевыми изоцианатными группами - продукты превращения мономерных, олигомерных или/и полимерных изоцианатов, в частности, диизоцианатов, с серосодержащими соединениями, при необходимости подвергнутые последующей полимеризации. Подобные форполимеры

5 предпочтительно основаны по меньшей мере на одном мономерном или/и олигомерном дифенилметандиизоцианате, по меньшей мере на одном мономерном или/и олигомерном толуилендиизоцианате, по меньшей мере на одном мономерном или/и олигомерном гексаметилендиизоцианате, по меньшей мере на одном ГДИ-биурете, ГДИ-димеризате, ГДИ-тримеризате или/и изофторондиизоцианате, или/и по меньшей мере на одном

10 полиизоцианате, например, дифенилметанполиизоцианате, ТДИ-полиизоцианате или/и ГДИ-полиизоцианате.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения химической основой основной массы А, смеси В и получаемой из них уплотнительной массы является по меньшей мере один полисульфидный полимер с концевыми изоцианатными группами,

15 который не содержит концевых меркаптогрупп и выполняет функцию отвердителя, а не базового полимера. Подобный полимер предпочтительно является жидким или высоковязким полимерным продуктом с молекулярной массой, в частности, находящейся в диапазоне от 200 до 6000 г/моль, особенно предпочтительно от 1000 до 3000 г/моль.

Примерами форполимеров с концевыми изоцианатными группами являются продукты

20 превращения основанных на изоцианате мономеров или/и олигомеров по меньшей мере с одним полиолом или/и по меньшей мере одним полимером/сополимером с концевыми меркаптогруппами. Примерами предпочтительных форполимеров с концевыми изоцианатными группами являются полисульфиды с концевыми группами дифенилметандиизоцианата, толуилендиизоцианата или гексаметилендиизоцианата,

25 обладающие молекулярной массой в интервале от 500 до 7000 г/моль, моносulfиды с концевыми группами дифенилметандиизоцианата или толуилендиизоцианата, обладающие молекулярной массой в интервале от 500 до 7000 г/моль, сложные полиэфиры с концевыми группами дифенилметандиизоцианата, толуилендиизоцианата или гексаметилендиизоцианата, обладающие молекулярной массой в интервале от 500

30 до 6000 г/моль, или/и простые полиэфиры с концевыми группами дифенилметандиизоцианата, толуилендиизоцианата или гексаметилендиизоцианата, обладающие молекулярной массой в интервале от 500 до 6000 г/моль.

В качестве основного компонента предлагаемого в изобретении отвердителя (компонента В) предпочтительно используют, в частности, по меньшей мере одно

35 основанное на изоцианате соединение, выбранное из группы, включающей дифенилметандиизоцианаты, полиизоцианаты на основе гексаметилендиизоцианатов, например, ГДИ-тримеризаты или/и ГДИ-биуреты, на основе дифенилметандиизоцианатов, на основе изофторондиизоцианатов или на основе толуилендиизоцианатов, и форполимеры с концевыми изоцианатными группами.

При этом неожиданно было обнаружено, что особенно пригодными для отверждения форполимеров и полимеров с концевыми меркаптогруппами под действием УФ-

40 излучения прежде всего являются изоцианаты на основе дифенилметандиизоцианата (например, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 2,4'-дифенилметандиизоцианат и 2,2'-дифенилметандиизоцианат), форполимеры на основе толуилендиизоцианата и/или форполимеры на основе дифенилметандиизоцианата, соответственно используемые в комбинации с предлагаемым в изобретении фотоинициатором.

Используемым изоцианатом особенно предпочтительно является по меньшей мере один диизоцианат, в частности, по меньшей мере один диизоцианат, выбранный из

группы, включающей 2,2'-дифенилметандиизоцианат (например, негидрированный МДИ), 2,4'-дифенилметандиизоцианат (например, негидрированный МДИ), 4,4'-дифенилметандиизоцианат (например, негидрированный МДИ), толуилنديизоцианат и полностью гидрированный МДИ, в частности, 4,4'-диизоцианатодидиклогексилметан, 5 гексаметилендиизоцианат и изофорондиизоцианат.

Молекулярная масса используемого в качестве отвердителя изоцианата предпочтительно находится в диапазоне от 120 до 8000 г/моль, особенно предпочтительно от 150 до 4000 г/моль, от 180 до 1500 г/моль или от 240 до 500 г/моль. Молекулярная масса используемых в качестве отвердителя форполимеров с концевыми 10 изоцианатными группами предпочтительно находится в диапазоне от 400 до 8000 г/моль, особенно предпочтительно от 700 до 4000 г/моль или от 1000 до 3000 г/моль.

Еще более предпочтительными являются изоцианаты на основе дифенилметандиизоцианата с молекулярной массой в диапазоне от 250 до 3000 г/моль, толуилنديизоцианата с молекулярной массой в диапазоне от 174 до 3000 г/моль, 15 гексаметилендиизоцианата с молекулярной массой в диапазоне от 168 до 3000 г/моль или/и изофорондиизоцианата с молекулярной массой в диапазоне от 222 до 3000 г/моль. Речь при этом идет о низкомолекулярных и высокомолекулярных соединениях в виде олигомеров/полимеров или/и форполимеров.

В особенно предпочтительном варианте к отвердителю добавляют форполимеры с 20 концевыми изоцианатными группами. Преимущество последних состоит в том, что в связи с более низким давлением пара они представляют собой удобную в отношении применения альтернативу находящемуся в мономерной форме изоцианату. При этом предпочтительным является использование всего необходимого количества изоцианата в форме олигомерных форполимеров с концевыми изоцианатными группами, а не в 25 форме мономерных изоцианатов. В особом варианте осуществления изобретения используют форполимеры с концевыми изоцианатными группами, по меньшей мере 80% масс., по меньшей мере 98% масс. или по меньшей мере 99,8% масс. которых состоят из форполимеров, причем остатком до 100% масс. преимущественно являются остаточные количества соответствующего мономерного изоцианата. Остаточное 30 количество мономера в случае форполимеров с концевыми изоцианатными группами особенно предпочтительно составляет менее 20% масс., менее 1% масс. или менее 0,1% масс.

Еще более предпочтительными являются следующие изоцианаты:

1.) монофункциональные изоцианаты, например, этилизоцианат, пропилизоцианат, 35 циклогексилизоцианат, фенилизоцианат или/и п-толуолсульфонилизоцианат,

2.) бифункциональные изоцианаты, например, гексаметилендиизоцианат, 2,2,4-триметилгексаметилендиизоцианат, додекаметилендиизоцианат, 1,2-циклогександиизоцианат, 1,4-циклогександиизоцианат, изофорондиизоцианат, 4-метил-1,3-диизоцианатодиклогексан, дициклогексилметан-4,4'-диизоцианат, 40 толуилنديизоцианат, ксилилендиизоцианат, 4,4'-диизоцианатодифенил, 4,4'-диизоцианатодидиклогексилметан, 3,3'-дифенил-4,4'-диизоцианатодифенил, 3,3'-диметил-4,4'-диизоцианатодифенилметан, 3,3'-диметокси-4,4'-диизоцианатодифенил, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 2,4'-дифенилметандиизоцианат или/и 2,2'-дифенилметандиизоцианат,

3.) трехфункциональные изоцианаты, например, 1,3,5-триизоцианатобензол, 2,4,6-триизоцианатотолуол или/и 1,8-диизоцианато-4-(изоцианатометил)октан,

4.) полиизоцианаты, например, тримеры изофорондиизоцианата, уретдионовые димеры 1,6-диизоцианатогексана, биуреты гексаметилендиизоцианата, аллофанаты

1,6-диизоцианатогексана, гексаметиленполиизоцианат, изофоронполиизоцианат, толуиленполиизоцианат или/и дифенилметанполиизоцианат, или/и

5.) форполимеры с изоцианатными концевыми группами, например, аддук-ты гексаметилендиизоцианата с простым полиэфирполиолом, сложным полиэфирполиолом, простым/сложным полиэфирполиолом, полисульфидом или/и политиоэфиром, аддукты толуилендиизоцианата с простым полиэфирполиолом, сложным полиэфирполиолом, простым/сложным полиэфирполиолом, полисульфидом или/и политиоэфиром, аддукты изофорондиизоцианата с простым полиэфирполиолом, сложным полиэфирполиолом, простым/сложным полиэфирполиолом, полисульфидом или/и политиоэфиром или/и аддукты дифенилметандиизоцианата с простым полиэфирполиолом, сложным полиэфирполиолом, простым/сложным полиэфирполиолом, полисульфидом или/и политиоэфиром.

Важным условием получения и применения форполимера с изоцианатными концевыми группами может быть использование изоцианата в молярном избытке, составляющем от 1,2 до 4 молей изоцианата на моль реакционноспособных гидроксильных или/и меркаптогрупп в пересчете на общее количество базового полимера с концевыми меркаптогруппами, включая сложный полиэфирполиол или/и простой полиэфирполиол, при необходимости присутствующие в качестве других важных реакционноспособных компонентов. При этом для получения форполимера с изоцианатными концевыми группами предпочтительно используют по меньшей мере один полиол, например, простой полиэфир, сложный полиэфир, полисульфид или/и политиоэфир.

Содержание функциональных изоцианатных групп в изоцианате может составлять от 1 до 40% масс., от 4 до 30% масс. или от 15 до 25% масс. в пересчете на молекулярную массу изоцианата. Содержание изоцианатных групп в пересчете на молекулярную массу изоцианата, в частности, составляет от 1,2 до 35% масс. или от 2 до 25% масс.

Все компоненты базового полимера, все основанные на изоцианате соединения, все спирты или/и все полиолы основной массы А и смеси В при комнатной температуре предпочтительно являются высоковязкими жидкостями или/и растворенными в органическом растворителе веществами. Это способствует гомогенному смешиванию указанных компонентов.

Основная масса А, смесь В или/и уплотнительная масса предпочтительно содержат по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, включающей фотосенсибилизаторы, наполнители, легкие наполнители, тиксотропные добавки, пластификаторы, промоторы адгезии, противостарители, водопоглощающие добавки, огнезащитные средства, сшивающие агенты и органические растворители.

В результате реакции(-ий), протекающей(их) между изоцианатом и меркаптогруппами базового полимера, возникает сетчатая структура на основе тиоуретанов, то есть образуется отвержденная уплотнительная масса, при необходимости содержащая полиуретаны.

Положенная в основу настоящего изобретения задача решается также с помощью системы уплотнительных масс или/и уплотнительной массы, состоящих из неотвержденной основной массы А на основе серосодержащих полимеров и из содержащего изоцианат отвердителя, предназначенных для получения и отверждения уплотнительной массы, и отличающихся тем, что:

неотвержденная основная масса А содержит базовый полимер с концевыми меркаптогруппами на основе простого полиэфира, политиоэфира, полисульфида, их сополимеров или/и их смесей,

неотвержденная основная масса А, отвердитель или оба эти компонента содержат

фотоинициатор, который может быть активирован при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения и может высвобождать аминорадикал, который после образования аминосоединения действует как катализатор отверждения, используемый в качестве отвердителя изоцианат, содержащийся в смеси В, образуемой основной массой А и отвердителем, обладает средней функциональностью в интервале от 1,5 до 3,2,

основная масса А, смесь В и уплотнительная масса не содержат основанных на (мет)акрилате соединений/полимеров, и

образуемая основной массой А и отвердителем смесь В после воздействия высокоэнергетического актиничного излучения, высвобождения аминорадикала и образования аминосоединения способна отверждаться в температурном интервале от -10 до +70°C, причем после начавшегося отверждения смесь В называют уплотнительной массой. Системой уплотнительных масс называют систему, состоящую из неотвержденной основной массы А, отвердителя, смеси В и уплотнительной массы.

Таким образом, составы, свойства, методы и эффекты системы уплотнительных масс аналогичны тем, которые характерны для неотвержденной основной массы А, отвердителя, смеси В и уплотнительной массы, а, следовательно, не требуют повторного рассмотрения.

Кроме того, положенная в основу настоящего изобретения задача решается с помощью неотвержденной основной массы А на основе серосодержащих полимеров (в частности, подготовленной для отверждения «по требованию») для получения уплотнительной массы, отличающейся тем, что неотвержденная основная масса А содержит базовый полимер с концевыми меркаптогруппами на основе простого полиэфира, политиоэфира, полисульфида, их сополимеров или/и их смесей, а также фотоинициатор, причем в основной массе А отсутствуют основанные на (мет)акрилате соединения/полимеры и причем фотоинициатор активируют при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения с целью высвобождения из него аминорадикала, образующего третичное аминосоединение в качестве катализатора, катализирующего реакцию между базовым полимером с концевыми меркаптогруппами и основанным на изоцианате отвердителем.

Подготовленная для отверждения «по требованию» неотвержденная смесь В отличается тем, что она является смесью неотвержденной основной массы А с содержащим изоцианат отвердителем, причем используемый в качестве отвердителя изоцианат, содержащийся в смеси В, обладает средней функциональностью в интервале от 1,5 до 3,2, причем смесь В не содержит основанных на (мет)акрилате соединений/полимеров и причем смесь В содержит фотоинициатор, который может быть активирован при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения и может высвобождать аминорадикал, который после образования аминосоединения действует как катализатор отверждения, причем смесь В после воздействия высокоэнергетического актиничного излучения, высвобождения аминорадикала и образования аминосоединения способна отверждаться в температурном интервале от -10 до +70°C. После воздействия высокоэнергетического актиничного излучения отверждение смеси В резко ускоряется. После начавшегося отверждения смесь В называют уплотнительной массой.

Кроме того, положенная в основу настоящего изобретения задача решается с помощью отвердителя, предназначенного для получения уплотнительной массы на основе серосодержащих полимеров и отличающегося тем, что:

он содержит изоцианат и по меньшей мере один фотоинициатор, причем по меньшей мере один фотоинициатор может быть активирован при

воздействию высокоэнергетического актиничного излучения и может высвобождать или/и образовывать амин,

причем амин действует как катализатор отверждения базового полимера с концевыми меркаптогруппами изоцианатом в температурном интервале от -10 до +70°C,

5 причем отвердитель включает серосодержащие форполимеры с основными цепями на основе 1.) политеоэфира, 2.) полисульфида, 3.) сополимеров, содержащих политеоэфирный компонент или/и полисульфидный компонент, или/и 4.) их смесей,

причем используемый в качестве отвердителя изоцианат обладает средней функциональностью в интервале от 1,5 до 3,2,

10 и причем отвердитель не содержит основанных на (мет)акрилате соединений/полимеров.

В случае предлагаемой в изобретении системы уплотнительных масс, предлагаемой в изобретении смеси В или/и предлагаемой в изобретении уплотнительной массы облучение высокоэнергетическим актиничным излучением инициирует или/и ускоряет
15 отверждение неотвержденной смеси В.

В особом варианте осуществления изобретения отвердитель включает серосодержащие форполимеры с основными цепями на основе 1.) политеоэфира, 2.) полисульфида, 3.) сополимеров, содержащих политеоэфирный или/и полисульфидный компонент, или/и 4.) соответствующих смесей, причем указанные форполимеры содержат
20 концевые изоцианатные группы. Остаточное содержание мономерного изоцианата в подобных форполимерах с концевыми изоцианатными группами особенно предпочтительно составляет менее 3% масс., менее 1% масс. или менее 0,1% масс.

Еще более предпочтительным является отвердитель, который включает серосодержащие форполимеры с основными цепями на основе 1.) политеоэфира с
25 концевыми гидроксильными или/и меркаптогруппами, 2.) полисульфида с концевыми гидроксильными или/и меркаптогруппами, 3.) сополимеров, содержащих политеоэфирный компонент с концевыми гидроксильными или/и меркаптогруппами или/и полисульфидный компонент с концевыми гидроксильными или/и меркаптогруппами, или/и 4.) соответствующих смесей, причем указанные форполимеры
30 содержат концевые изоцианатные группы, и причем эти серосодержащие форполимеры с концевыми изоцианатными группами обладают остаточным содержанием мономерного изоцианата, составляющим менее 3% масс., менее 1% масс. или менее 0,1% масс. Получение отвердителя с подобным низким остаточным содержанием мономера является трудной задачей. Получение форполимеров с концевыми
35 изоцианатными группами и основной цепью на основе сложного или/и простого полиэфира с остаточным содержанием мономера менее 1% масс. или менее 0,1% масс. является чрезвычайно трудоемким, поскольку удаление остаточного мономера из форполимера требует реализации дополнительной стадии перегонки. Следует заметить, что согласно данным авторов настоящего изобретения форполимеры с концевыми
40 изоцианатными группами и полисульфидной или/и политеоэфирной основной цепью и остаточным содержанием мономера менее 1% масс. или менее 0,1% масс. до последнего времени не были известны.

В соответствии с особенно предпочтительным способом используют отвердитель, который включает серосодержащий форполимер с основными цепями на основе 1.)
45 политеоэфира, 2.) полисульфида, 3.) сополимеров, содержащих политеоэфирный или/и полисульфидный компонент, или/и 4.) соответствующих смесей, причем подобное форполимеры содержат концевые изоцианатные группы.

Кроме того, положенная в основу настоящего изобретения задача решается с

помощью летательного аппарата, содержащего элементы, которые покрыты или/и герметизированы системой уплотнительных масс или/и предлагаемой в изобретении уплотнительной массой или/и покрыты или/и герметизированы предлагаемым в изобретении способом.

5 Предлагаемые в изобретении основные массы А или/и В, а также уплотнительная масса при необходимости соответственно могут дополнительно содержать по меньшей мере одну из следующих добавок.

Фотоинициаторы на основе стерически затрудненного третичного амина, способные высвобождать радикалы стерически незатрудненного третичного амина.

10 Кроме того, для специфической корректировки длин волн спектра поглощения уплотнительной массы в предпочтительном варианте можно использовать также смеси фотосенсибилизаторов или/и фотоинициаторов. Фотосенсибилизатор позволяет смещать край полос поглощения или/и диапазон поглощения химической системы.

Наполнители, в частности, на основе гидратированного силиката магния (например, талька), гидроксида алюминия (например, $\text{Al}(\text{OH})_3$), полевого шпата, кварцевой муки, силиката кальция или/и алюмосиликата, причем особенно предпочтительно размер частиц по меньшей мере одного наполнителя преимущественно находится в диапазоне от 1 до 20 мкм. Добавление наполнителей способствует улучшению механических свойств. К пригодным для УФ-облучения наполнителями относятся силикат кальция, гидратированный силикат магния, алюмосиликат, кварцевая мука или/и гидроксид алюминия, например, тригидрат алюминия. Наполнителями, несколько менее пригодными для добавления в предлагаемые в изобретении основные и уплотнительные массы, являются наполнители на основе карбоната кальция (CaCO_3), диоксида титана (TiO_2) сажи или/и сульфата бария (BaSO_4), наполнители с ощутимым присутствием железа или/и наполнители, содержащие другие тяжелые металлы.

Легкие наполнители, в частности, на основе полиуретана, в том числе уретановые сополимеры, полиамидный воск или/и полиолефиновый воск. Легкие наполнители используют также для снижения плотности. В качестве альтернативы или дополнительно можно использовать также полые наполнители.

Тиксотропные добавки, в частности, на основе полевого шпата, кремниевой кислоты, сепиолита или/и бентонита. Тиксотропную добавку используют для корректировки реологических свойств, в частности, для придания тиксотропии смеси В, обеспечивающей формоустойчивость последней при нанесении.

35 Пластификаторы, в частности, на основе адипата, бензоата, цитрата, фталата или/и терфенила. Пластификатор используют для придания уплотнительным массам эластичности.

Промоторы адгезии, в частности, на основе фенольной смолы, резольной смолы или/и силана/силанола/силоксана (кратко называемых в настоящем описании силанами), например, на основе органофункционального алкоксисилана, в частности, меркаптопропилтриметоксисилана, меркаптопропилтриэтоксисилана, глицидоксипропилтриметоксисилана, глицидоксипропилтриэтоксисилана, метакрилоксиметилтриметоксисилана или/и (метакрилоксиметил)метилдиметоксисилана, или/и на основе бисилилсилана. Промотор адгезии используют для повышения адгезии между уплотнительной массой и основой.

45 Противостарители, в частности, на основе стерически затрудненного фенола, на основе фениленамина или/и в виде используемых в качестве светостабилизаторов стерически затрудненных аминов, например, такие как 4,6-бис(додецилтиометил)-о-

крезол, этиленбис(оксиэтилен)бис(3-(5-трет-бутил-4-гидрокси-м-толил)пропионат, тиодизэтилен-бис[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат], пентаэритрит тетракис(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат) или/и фениленамины, например, N-изопропил-N'-фенил-п-фениленедиамин. Противостарители используют для улавливания радикалов или/и других отщепляемых продуктов, образующихся вследствие протекания в полимерной матрице процессов старения, и способствуют замедлению или предотвращению старения уплотнительной массы, например, ее пожелтения или охрупчивания.

Водопоглощающие добавки, в частности, на основе органофункционального алкоксисилана, цеолита, например, щелочноалюминиевого цеолита, или/и монофункционального изоцианата, причем они прежде всего химически связывают воду и не обладают действием отвердителя. Водопоглощающие добавки используют для улавливания присутствующей в исходных материалах влаги.

Сшивающие агенты, в частности, на основе спирта или/и полиола, которые предпочтительно способствуют дополнительной оптимизации механических свойств.

Огнезащитные средства, в частности, на основе эфиров фосфорной кислоты, полифосфата аммония, меламина, гидроксида алюминия или/и гидроксида магния. Огнезащитные средства используют для улучшения противопожарных свойств уплотнительной массы, например, замедления начала ее горения, спонтанного прекращения процесса горения или/и уменьшения дымообразования.

Или/и по меньшей мере один органический растворитель, в частности, на основе сложного эфира или/и простого эфира, например, этилацетата или/и монометилового эфира монопропиленгликоля. Органические растворители при необходимости используют для облегчения гомогенизации жидкой или высоковязкой смеси.

Предлагаемый в изобретении состав основной массы А предпочтительно содержит следующие компоненты:

Базовый полимер, которым является по меньшей мере один полимер/сополимер с концевыми меркаптогруппами или/и политиоэфир с концевыми меркаптогруппами, содержание которого находится в диапазоне от 30 до 98% масс., предпочтительно от 40 до 95% масс., от 45 до 90% масс., от 50 до 85% масс., от 55 до 80% масс. или от 60 до 75% масс., при необходимости включая мономеры или/и олигомеры, содержание которых может составлять от 0 или от 0,001 до 20% масс., или от 0 или от 0,001 до 10% масс. в пересчете на базовый полимер;

При необходимости по меньшей мере один пластификатор, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,1 до 30% масс., от 2 до 20% масс., от 5 до 15% масс. или от 6 до 10% масс.;

При необходимости по меньшей мере один наполнитель, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,1 до 50% масс., от 2 до 40% масс., от 5 до 30% масс., от 10 до 20% масс., или от 6 до 15% масс.;

При необходимости по меньшей мере один легкий наполнитель, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,1 до 30% масс., от 3 до 25% масс., от 5 до 20% масс. или от 8 до 15% масс.;

При необходимости по меньшей мере одну тиксотропную добавку, общее содержание которой составляет от 0 или от 0,01 до 30% масс., от 0,01 до 10% масс., от 0,2 до 25% масс., от 0,5 до 20% масс., от 1 до 15% масс., от 0,5 до 8% масс., или от 1,5 до 5% масс., причем содержание тиксотропной добавки более 10% масс. в принципе возможно также, в частности, в том случае, если она одновременно выполняет функцию наполнителя и обладает достаточной проницаемостью для высокоэнергетического актиничного

излучения, и причем при указании содержания подобного тиксотропа его причисляют к тиксотропным добавкам;

При необходимости по меньшей мере один фотоинициатор, способный высвобождать радикалы на основе третичного амина, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,05 до 5% масс., от 0,1 до 4% масс., от 0,3 до 3% масс. или от 0,6 до 2% масс.;

При необходимости по меньшей мере один фотосенсибилизатор, способный смещать спектр поглощения уплотнительной массы, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,05 до 5% масс., от 0,1 до 4% масс., от 0,3 до 3% масс. или от 0,6 до 2% масс.;

При необходимости по меньшей мере один промотор адгезии, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,1 до 10% масс., от 0,3 до 8% масс., от 0,6 до 6% масс., от 1 до 5% масс., от 2 до 4% масс. или от 1,5 до 3% масс.;

При необходимости по меньшей мере одну водопоглощающую добавку, общее содержание которой составляет от 0 или от 0,5 до 2,5% масс., или от 0,5 до 1,5% масс.;

При необходимости по меньшей мере один противостаритель, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,5 до 2,5% масс., или от 0,5 до 1,5% масс.;

При необходимости по меньшей мере одно огнезащитное средство, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,5 до 40% масс. или от 0,5 до 10% масс.;

При необходимости по меньшей мере один сшивающий агент, в частности, на основе спирта или/и полиола, предпочтительно способствующий дополнительной оптимизации механических свойств, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,1 до 10% масс., или от 0,5 до 6% масс.;

И при необходимости по меньшей мере один органический растворитель на основе сложного эфира или/и простого эфира, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,1 до 15% масс., или от 2 до 10% масс.

Гомогенная смесь компонентов основной массы А может быть получена, например, с помощью вакуумного диссольтера.

Предлагаемый в изобретении отвердитель предпочтительно содержит следующие компоненты:

По меньшей мере один изоцианат, предпочтительно содержащий от 1 до 55% масс., от 4 до 40% масс. или от 15 до 25% масс. изоцианатных групп, общее содержание которого составляет от 20 до 100% масс., от 30 до 98% масс., от 40 до 95% масс., от 50 до 90% масс., от 60 до 85% масс., или от 70 до 80% масс.;

При необходимости по меньшей мере один фотоинициатор, способный высвобождать радикал на основе третичного амина, общее содержание которого составляет от 0 или от 1 до 90% масс., от 2 до 50% масс. или от 3 до 20% масс.;

При необходимости по меньшей мере один фотосенсибилизатор, общее содержание которого составляет от 0 или от 1,0 до 90% масс., от 2 до 50% масс. или от 3 до 20% масс.;

При необходимости по меньшей мере одну тиксотропную добавку, общее содержание которой составляет от 0 или от 0,01 до 10% масс., или от 0,5 до 5% мас (кроме того, может быть предпочтительным, если отвердитель содержит также тиксотропную добавку, например, на основе пирогенной кремниевой кислоты, поскольку она оказывается особенно пригодным средством корректирования реологических свойств отвердителя);

При необходимости по меньшей мере один сшивающий агент, в частности, на основе спирта или/и полиола, предпочтительно способствующий дополнительной оптимизации механических свойств, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,1 до 10% масс., или от 0,5 до 6% масс.;

И при необходимости по меньшей мере один органический растворитель на основе сложного эфира или/и простого эфира, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,1 до 15% масс., или от 2 до 10% масс.

5 Гомогенная смесь компонентов отвердителя может быть получена, например, с помощью вакуумного диссольвера.

Предлагаемая в изобретении смесь В или/и образующаяся из нее уплотнительная масса предпочтительно содержит(-ат) следующие компоненты:

10 По меньшей мере один базовый полимер (по меньшей мере один полимер с концевыми меркаптогруппами или/и полиизоэфир с концевыми меркаптогруппами), содержание которого до реакции сшивания основанным на изоцианате отвердителем составляет от 20 до 97% масс., предпочтительно от 40 до 95% масс., от 45 до 90% масс., от 50 до 85% масс., от 55 до 80% масс. или от 60 до 75% масс.;

15 По меньшей мере один базовый полимер, содержание которого по завершении реакции сшивания основанным на изоцианате отвердителем составляет от 20 до 97% масс., предпочтительно от 40 до 95% масс., от 45 до 90% масс., от 50 до 85% масс., от 55 до 80% масс. или от 60 до 75% масс., который по завершении реакции сшивания изоцианатом является полимером/сополимером на основе теоуретана, причем в нем может присутствовать или/и находиться во включенном в сетчатую структуру состоянии также небольшое количество полимера/сополимера на основе полиуретана, 20 образующегося в результате реакции сшивания посредством по меньшей мере одного полиола;

25 По меньшей мере один фотоинициатор, способный высвобождать радикалы на основе третичного амина, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,05 до 5% масс., от 0,1 до 4% масс., от 0,3 до 3% масс. или от 0,6 до 2% масс., или/и радикалы или/и образующиеся из них спустя небольшое время соединения, общее содержание которых составляет от 0 или от 0,05 до 5% масс., от 0,1 до 4% масс., от 0,3 до 3% масс. или от 0,6 до 2% масс.;

30 При необходимости по меньшей мере один фотосенсибилизатор, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,05 до 5% масс., от 0,1 до 4% масс., от 0,3 до 3% масс. или от 0,6 до 2% масс.;

По меньшей мере один изоцианат, общее содержание которого составляет от 20 до 100% масс., от 30 до 98% масс., от 40 до 95% масс., от 50 до 90% масс., от 60 до 85% масс. или от 70 до 80% масс.;

35 При необходимости по меньшей мере один наполнитель, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,1 до 50% масс., от 2 до 40% масс., от 5 до 30% масс., от 10 до 20% масс. или от 6 до 15% масс.;

При необходимости по меньшей мере один легкий наполнитель, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,1 до 30% масс., от 3 до 25% масс., от 5 до 20% масс. или от 8 до 15% масс.;

40 При необходимости по меньшей мере одну тиксотропную добавку, общее содержание которой составляет от 0 или от 0,01 до 30% масс., от 0,01 до 10% масс., от 0,2 до 25% масс., от 0,5 до 20% масс., от 1 до 15% масс., от 0,5 до 8% масс., или от 1,5 до 5% масс., причем содержание тиксотропной добавки более 10% масс. в принципе возможно также, в частности, в том случае, если она одновременно выполняет функцию наполнителя и 45 обладает достаточной проницаемостью для высокоэнергетического актиничного излучения, и причем при указании содержания подобного тиксотропа его причисляют к тиксотропным добавкам;

При необходимости по меньшей мере один пластификатор, общее содержание

которого составляет от 0 или от 0,1 до 30% масс., от 2 до 20% масс., от 5 до 15% масс., или от 6 до 10% масс.;

При необходимости по меньшей мере один промотор адгезии, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,1 до 10% масс., от 0,3 до 8% масс., от 0,6 до 6% масс., от 1 до 5% масс., от 2 до 4% масс. или от 1,5 до 3% масс.;

При необходимости по меньшей мере одну водопоглощающую добавку, общее содержание которой составляет от 0 или от 0,5 до 2,5% масс., или от 0,5 до 1,5% масс.;

При необходимости по меньшей мере один противостаритель, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,5 до 2,5% масс., или от 0,5 до 1,5% масс.,

И при необходимости по меньшей мере один органический растворитель на основе сложного эфира или/и простого эфира, общее содержание которого составляет от 0 или от 0,1 до 15% масс., или от 2 до 10% масс.

Гомогенная смесь В может быть приготовлена, например, с помощью гильзового смесителя Techkit или статического смесителя типа „side by side” или „bulk mixer”.

Массовое отношение базового полимера с концевыми меркаптогруппами к содержащимся в отвердителе соединениям, основанным на изоцианате, без учета присутствия в соответствующих составах других соединений предпочтительно находится в диапазоне от 100:3 до 100:50, особенно предпочтительно от 100:4 до 100:25, от 100:5 до 100:15 или от 100:6 до 100:12.

Массовое отношение неполной(-ых) смеси(-ей) основной массы А к основанному на изоцианате отвердителю с учетом присутствия в соответствующих составах других соединений предпочтительно находится в диапазоне от 100:3 до 100:30, особенно предпочтительно от 100:4 до 100:25, от 100:5 до 100:15 или от 100:6 до 100:12.

Молярное отношение неполной(-ых) смеси(-ей) основной массы А к основанному на изоцианате отвердителю с учетом присутствия в соответствующих составах других компонентов предпочтительно находится в диапазоне от 0,6:1 до 5:1, особенно предпочтительно от 0,8:1 до 4:1, от 0,9:1 до 3:1 или от 1:1 до 2:1.

Массовое отношение базового полимера с концевыми меркаптогруппами к фотоинициатору без учета присутствия в соответствующих составах других компонентов предпочтительно находится в диапазоне от 100:0,1 до 100:5, особенно предпочтительно от 100:0,5 до 100:4, от 100:0,8 до 100:3 или от 100:1 до 100:2.

Молярное отношение меркаптогрупп к изоцианатным группам без учета присутствия в соответствующих составах других компонентов и групп предпочтительно находится в диапазоне от 1:0,8 до 1:2, особенно предпочтительно от 1:0,9 до 1:1,5, от 1:0,95 до 1:1,3 или от 1:0,98 до 1:1,2.

Предлагаемая в изобретении смесь В, предлагаемая в изобретении уплотнительная масса и предлагаемая в изобретении система уплотнительных масс соответственно предпочтительно содержат базовый полимер с концевыми меркаптогруппами на основе простого полиэфира, полиэфирэфира, полисульфида, соответствующих сополимеров или/и соответствующих смесей, по меньшей мере один фотоинициатор на основе стерически затрудненного третичного амина и по меньшей мере один изоцианат, а также при необходимости по меньшей мере одну добавку. По меньшей мере одна добавка предпочтительно может быть выбрана из группы, включающей фотосенсибилизаторы, наполнители, легкие наполнители, тиксотропные добавки, пластификаторы, промоторы адгезии, противостарители, водопоглощающие добавки, огнезащитные средства, сшивающие агенты и органические растворители. Наполнителем предпочтительно является гидратированный силикат магния, алюмосиликат, гидроксид алюминия, например, тригидрат алюминия, или/и силикат кальция. Часть указанных

основных компонентов и при необходимости также часть указанных выше добавок могут присутствовать также в основной массе А или/и отвердителе.

Предлагаемые в изобретении массы предпочтительно обладают следующими свойствами.

5 Предлагаемые в изобретении основные массы, смеси В и уплотнительные массы в большинстве, если не во всех случаях обычно обладают следующими свойствами.

Динамическая вязкость предлагаемых в изобретении основных масс А и смесей В, которую определяют согласно стандарту DIN 65262-1 с помощью вискозиметра Брукфильда при 23°C (шпиндель 7, частота вращения от 2 до 10 об/мин),
10 предпочтительно находится в диапазоне от 1 до 2500 Па·с или от 10 до 1800 Па·с.

УФ-облучение осуществляют в течение промежутка времени, который преимущественно зависит от толщины слоя или/и источника УФ-излучения и составляет от одной секунды до пяти минут, предпочтительно от пяти секунд до трех минут или от десяти секунд до одной минуты. Время отверждения уплотнительной массы до
15 отлипа, определяемое согласно стандарту DIN 65262-1, предпочтительно составляет, в частности, от одной секунды до пяти минут и в зависимости от толщины слоя часто находится в диапазоне от 0,3 до трех минут или от одной до двух минут после начала УФ-облучения.

Время пригодности предлагаемых в изобретении смесей В и уплотнительных масс
20 для переработки, определяемое согласно стандарту DIN 65262-1, преимущественно находится в диапазоне от 0,5 до 24 часов и, в частности, в зависимости от количества фотоинициатора в подлежащей облучению основной массе особенно предпочтительно составляет от 1 до 6 или от 1 до 2 часов.

Неотвержденная смесь В прежде всего отличается тем, что определяемое согласно
25 стандарту DIN 65262-1 время ее пригодности для переработки, зависящее, в частности, от концентрации фотоинициатора, составляет от 0,5 до 12 часов.

Определяемое согласно стандарту DIN 65262-1 время отверждения до отлипа полученной предлагаемым в изобретении способом уплотнительной массы, которое, в частности, также зависит от концентрации фотоинициатора, предпочтительно
30 составляет от 0,05 до 5 минут после начала высокоэнергетического актиничного облучения.

Определяемое согласно стандарту ISO 7619 время полного отверждения предлагаемых в изобретении уплотнительных масс или время достижения их твердости по Шору А, равной 30, в частности, зависит от количества фотоинициатора или/и толщины слоя и
35 преимущественно составляет от 1 до 960 минут, предпочтительно от 5 до 300 минут, особенно предпочтительно от 10 до 60 минут.

Плотность предлагаемых в изобретении основных масс, смесей В и уплотнительных масс, определяемая согласно стандарту ISO 2781, предпочтительно находится в диапазоне от 0,9 до 1,6 г/см³, часто от 1,2 до 1,5 г/см³.
40

Определяемая согласно стандарту ISO 7619 твердость по Шору А предлагаемых в изобретении уплотнительных масс после УФ-облучения, которую измеряют по завершении двухнедельного периода их выдержки на воздухе при температуре 23±2°C и относительной влажности 50±5%, предпочтительно составляет от 20 до 80, особенно предпочтительно от 30 до 60 или от 40 до 55.
45

Определяемое согласно стандарту ISO 37 разрывное удлинение предлагаемых в изобретении уплотнительных масс после УФ-облучения, которое измеряют по завершении двухнедельного периода их выдержки на воздухе при температуре 23±2°C и относительной влажности 50±5%, предпочтительно составляет от 100 до 1000%,

особенно предпочтительно от 200 до 800% или от 300 до 600%.

Определяемое согласно стандарту ISO 37 разрывное удлинение предлагаемых в изобретении уплотнительных масс, которое измеряют по завершении 168-часового периода их выдержки при 60°C в топливе типа Jet A1, предпочтительно составляет от 100 до 800%, особенно предпочтительно от 200 до 600% или от 300 до 500%.

Определяемое согласно стандарту ISO 37 разрывное удлинение предлагаемых в изобретении уплотнительных масс, которое измеряют по завершении 300-часового периода их выдержки при 100°C в топливе типа Jet A1, предпочтительно составляет от 100 до 700%, особенно предпочтительно от 200 до 600% или от 400 до 500%.

Определяемое согласно стандарту ISO 37 разрывное удлинение предлагаемых в изобретении уплотнительных масс, которое измеряют по завершении 1000-часового периода их выдержки в воде при 35°C, предпочтительно составляет от 100 до 700%, особенно предпочтительно от 200 до 500% или от 250 до 350%.

Определяемое согласно стандарту DIN 65262-1 сопротивление отслаиванию предлагаемых в изобретении уплотнительных масс на алюминиевом сплаве 2024 T3 предпочтительно составляет от 60 до 350 Н/25 мм, особенно предпочтительно от 100 до 250 Н/25 мм или от 160 до 200 Н/25 мм.

Определяемое согласно стандарту DIN 65262-1 сопротивление отслаиванию предлагаемых в изобретении уплотнительных масс на лаках, например, на содержащих растворитель грунтовочных лаках, в частности, на эпоксидном грунтовочном лаке 37035 А фирмы Akzo Nobel Aerospace Coatings, на водных грунтовочных лаках, в частности, водных грунтовочных лаках на эпоксидной основе Seevenax[®] 313-01 и Seevenax[®] 313-02 фирмы Mankiewicz, на покрывных лаках, в частности, водных покрывных лаках на эпоксидной основе Seevenax[®] 313-01 фирмы Mankiewicz, на финишном лаке F 70-А фирмы Mараго или/и содержащих растворитель покрывных лаках на полиуретановой основе, в частности, лаке Aerodur[®] 21-100 фирмы Akzo Nobel и лаке Alexit[®] 406-22 фирмы Mankiewicz, предпочтительно находится в диапазоне от 50 до 350 Н/25 мм, особенно предпочтительно от 100 до 300 Н/25 мм или от 170 до 210 Н/25 мм.

Определяемая согласно стандарту ISO 37 прочность при растяжении предлагаемых в изобретении уплотнительных масс после УФ-облучения, которую измеряют по завершении двухнедельного периода их выдержки на воздухе при температуре 23±2°C и относительной влажности 50±5%, предпочтительно составляет от 0,5 до 3,5 МПа, особенно предпочтительно от 1 до 3 МПа или от 1,8 до 2,7 МПа.

Определяемая согласно стандарту ISO 37 прочность при растяжении предлагаемых в изобретении уплотнительных масс, которую измеряют по завершении 168-часового периода их выдержки при 60°C в топливе типа Jet A1, предпочтительно составляет от 0,5 до 3 МПа, особенно предпочтительно от 1 до 2,5 или от 1,5 до 2 МПа.

Определяемая согласно стандарту ISO 37 прочность при растяжении предлагаемых в изобретении уплотнительных масс, которую измеряют по завершении 300-часового периода их выдержки при 100°C в топливе типа Jet A1, предпочтительно составляет от 0,5 до 3 МПа, особенно предпочтительно от 1 до 2 МПа или от 0,8 до 1,1 МПа.

Определяемая согласно стандарту ISO 37 прочность при растяжении предлагаемых в изобретении уплотнительных масс, которую измеряют по завершении 1000-часового периода их выдержки при 35°C в воде, предпочтительно составляет от 0,5 до 3 МПа, особенно предпочтительно от 1 до 2 МПа или от 1,5 до 1,7 МПа.

Твердость по Шору А предлагаемой в изобретении системы уплотнительных масс

или/и предлагаемой в изобретении уплотнительной массы предпочтительно составляет по меньшей мере 10 (по истечении промежутка времени после высокоэнергетического актиничного облучения, составляющего от 5 до 600 минут) и от 30 до 60 (через две недели после высокоэнергетического актиничного облучения).

5 Или/и предлагаемые в изобретении уплотнительные массы согласно результатам испытания гибкости при низких температурах, для которого подвергнутую высокоэнергетическому актиничному облучению уплотнительную массу, в частности, в виде пленки в течение двух недель выдерживают на воздухе при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $50 \pm 5\%$, затем кратковременно охлаждают до температуры
10 $-55 \pm 2^\circ\text{C}$, сгибают при этой температуре на угол 30° , после чего при комнатной температуре в соответствии с предназначенной для внутреннего пользования методикой выполняют визуальную оценку появления дефектов, предпочтительно характеризуются отсутствием трещин и других дефектов, которые могли бы возникнуть вследствие сгибания при низкой температуре.

15 Предлагаемая в изобретении система уплотнительных масс или/и предлагаемая в изобретении уплотнительная масса предпочтительно после полного отверждения обладает(-ют) следующими свойствами:

отсутствием трещин или других дефектов уплотнительной массы, которые могли бы появиться при определении низкотемпературной гибкости вследствие сгибания на
20 угол 30° при температуре $-55 \pm 2^\circ\text{C}$,

прочностью при растяжении после 168-часовой выдержки в топливе при температуре 60°C , после 300-часовой выдержки в топливе при температуре 100°C и после 1000-часовой выдержки в воде при температуре 35°C , находящейся в диапазоне от 0,5 до 2,8 МПа,

25 разрывным удлинением после 168-часовой выдержки в топливе при температуре 60°C , после 300-часовой выдержки в топливе при температуре 100°C и после 1000-часовой выдержки в воде при температуре 35°C , находящимся в диапазоне от 100 до 800%, или/и

плотностью в диапазоне от 1,00 до $1,45 \text{ г/см}^3$.

30 Предлагаемая в изобретении система уплотнительных масс или/и предлагаемая в изобретении уплотнительная масса предпочтительно после полного отверждения обладает(-ют) следующими свойствами:

прочностью при растяжении в диапазоне от 0,5 до 3 МПа,

35 разрывным удлинением в диапазоне от 100 до 900% или/и сопротивлением отслаиванию в диапазоне от 50 до 300 Н/25 мм.

При этом сопротивление отслаиванию определяют, в частности, на следующих основах: алюминии или алюминиевых сплавах, титане или титановых сплавах, специальных сталях, композитных материалах, например, армированных углеродными
40 волокнами полимерами, или/и лакированных основах, например, покрытых по меньшей мере одним содержащим растворитель или водным грунтовочным лаком или/и покрывным лаком, в частности, на основе эпоксидов, сложных полиэфиров или полиуретанов.

Другие неожиданные эффекты и преимущества

45 Фотоинициаторы, высвобождающие третичный амин, при высокоэнергетическом актиничном облучении неожиданно также инициируют или/и ускоряют химическую реакцию изоцианатов с меркаптанами, например, если предлагаемую в изобретении смесь В подвергают облучению УФ-светом.

Неожиданно было обнаружено, что фотоинициатор, высвобождающий лишь

незначительные количества третичных аминорадикалов, предоставляет каталитически активный продукт в достаточных для отверждения основных масс количествах.

Неожиданно было обнаружено, что зачастую уже незначительного количества содержащегося в смеси В фотоинициатора (например, 0,1% масс.) достаточно для каталитического активирования смеси В также в закрытых местах, углублениях и отверстиях.

Неожиданно было обнаружено, что предлагаемая в изобретении система уплотнительных масс пригодна для отверждения слоев большой толщины (примерно до 7 мм), в том числе и для ускоренного отверждения подобных слоев.

При этом неожиданно было обнаружено также, что особенно эффективным действием обладают, в частности, изоцианаты на основе дифенилметандиизоцианата.

Предлагаемые в изобретении уплотнительные массы, отличающиеся особенно быстрым поверхностным отверждением и длительной пригодностью для переработки, очевидно, описываются впервые.

Предлагаемые в изобретении уплотнительные массы, отличающиеся особенно быстрым поверхностным отверждением и возможностью приведения в активное состояние «по требованию», очевидно, описываются впервые.

Неожиданным обстоятельством является чрезвычайно небольшое время достижения состояния поверхности, характеризующегося отсутствием отлипа, при заданном времени пригодности для переработки, а также чрезвычайно небольшое по сравнению с уровнем техники время полного отверждения.

Неожиданно было обнаружено, что для инициирования отверждения предлагаемых в изобретении уплотнительных масс часто бывают достаточны весьма небольшие УФ-дозы (около 500 мДж/см²).

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом посредством УФ-излучения можно отверждать как особенно тонкие (например, толщиной от 0,1 до 0,5 мкм), так и особенно толстые (толщиной от 3 до 7 мм) слои уплотнительных масс, то есть речь идет о возможности отверждения слоев, толщина которых находится в примерном диапазоне от 0,1 до 7 мм. При этом уплотнительная масса может быть нанесена как в виде плоского слоя, так и в виде валика.

Предлагаемый в изобретении способ нанесения слоя особенно пригоден для применения в авиационной промышленности, однако его можно использовать также в любых сферах, где необходимым или/и предпочтительным является быстрое полное отверждение, прежде всего очень быстрое поверхностное отверждение, при относительно длительной пригодности уплотнительной массы для переработки.

Предлагаемый в изобретении способ нанесения слоя пригоден, в частности, для герметизации конструктивных элементов, например, баков, а также пробоин в резервуарах и на химических установках, например, подлежащих герметизации пластирами, для соединения накладываемых друг на друга элементов конструкций, например, листов, пленок и других субстратов, для заполнения полостей и промежуточных объемов, для нанесения слоя, в частности, на металлические материалы и композиты, например, армированные углеродными или стеклянными волокнами полимеры, для аэродинамического сглаживания и уплотнения, а также в качестве защиты от коррозии тех мест, например, зон отверстий, в которых слои, защищающие от коррозии металлические детали, повреждены или удалены. Кроме того, возможной является их несущая функции, например, во время транспортировки.

Предлагаемый в изобретении способ пригоден, в частности, для применения в транспортной промышленности, например, в автомобилестроении, производстве

рельсовых транспортных средств, судостроении, производстве воздушных транспортных средств и космических аппаратов, приборостроении, машиностроении или строительстве, а также для изготовления мебели.

Предлагаемая в изобретении система уплотнительных масс, предлагаемая в изобретении основная масса А, предлагаемый в изобретении отвердитель, предлагаемая в изобретении смесь В или/и предлагаемая в изобретении уплотнительная масса особенно пригодны для применения при монтаже и ремонте воздушных транспортных средств и космических аппаратов, автомобилей и рельсовых транспортных средств, в судостроении, приборостроении и машиностроении, в строительстве, например, для герметизации фундаментных плит, например, бензоаправочных станций и химических установок, а также в качестве литьевой смолы или для производства литьевых смол, используемых в электротехнике и электронике.

Примеры и сравнительные примеры

Приведенные ниже примеры служат для более подробного пояснения настоящего изобретения.

Общая методика получения и испытания предлагаемых в изобретении уплотнительных масс

Предлагаемую в изобретении основную массу А получают путем первоначального смешивания полисульфидных полимеров, например, продуктов Thiokol[®] LP 12, Thioplast[®] G 10 или/и Thioplast[®] G131, молекулярного сита на основе цеолита Purmol 3ST, по меньшей мере одного фотоинициатора на основе α-аминокетонов, по меньшей мере одного фотосенсибилизатора, например, бензофенона или/и изопропилтиоксанта, тиксотропной добавки, например, на основе сепиолита, и промотора адгезии, например, на основе фенольной смолы или органофункционального алкоксисилана, выполняемого в течение 10 минут в планетарном диссольтере с частотой вращения около 2000 об/мин под вакуумом менее 50 мбар или даже менее 10 мбар и при охлаждении охлаждающей водой. Затем добавляют наполнители, например, на основе гидратированных силикатов магния, алюмосиликатов, силикатов кальция, полиамидов или/и полиэтиленовых восков, а также противостаритель, например, на основе эфира фосфористой кислоты, и диспергируют их посредством планетарного диссольтера с частотой вращения около 2000 об/мин в течение промежутка времени от 10 до 20 минут под вакуумом менее 50 мбар или даже менее 10 мбар. Все исходные полисульфиды, полииоэфиры и соответствующие сополимеры содержат концевые меркаптогруппы.

В зависимости от состава, реологических свойств и аппаратурного оформления необходимая для качественного диспергирования основной массы частота вращения диссольтера составляет от 500 до 2200 об/мин и время от 10 до 60 минут.

Предлагаемый в изобретении отвердитель (неполную смесь II) получают путем смешивания мономерного дифенилметандиизоцианата, полиизоцианата или/и форполимера с концевыми изоцианатными группами с тиксотропной добавкой на основе пирогенной кремниевой кислоты Aerosil[®] R202, выполняемого посредством планетарного диссольтера с частотой вращения около 2000 об/мин под вакуумом менее 50 мбар или даже менее 10 мбар. Указанные ниже значения молекулярной массы являются примерными.

Для уплотнения, засыпки или/и наслаивания на элементы конструкций, а также для приготовления испытуемых образцов неполные смеси I и II смешивают в соотношении, например, 100:6, а затем активируют посредством высокоэнергетического актиничного излучения. Предлагаемые в изобретении уплотнительные массы отверждают также без

высокоэнергетического актиничного облучения, причем в зависимости от толщины слоя необходимое для полного отверждения время в этом случае составляет от 24 до 168 часов при толщине слоя от 0,2 до 6 мм.

Механические свойства уплотнительных масс, например, твердость по Шору А, определяемая согласно стандарту ISO 7619, прочность при растяжении и разрывное удлинение, определяемые согласно стандарту ISO 37, а также сопротивление отслаиванию, определяемое согласно стандарту DIN 65262-1, измеряют после предварительной выдержки уплотнительной массы в течение 14 дней на воздухе при температуре 23°C и относительной влажности 50%. При этом смесь В, полученную в результате выполняемого на воздухе смешивания основной массы А с отвердителем, сразу же наносят на субстрат и непосредственно после этого облучают высокоэнергетическим актиничным излучением. Затем осуществляют выдержку на воздухе. После выдержки на воздухе выполняют выдержку в различных других средах (смотри таблицы 5, 7, 10, 12 и 14).

Для активирования уплотнительной массы как правило используют плоскостной УФ-излучатель мощностью 400 Вт с легированной железом ртутной лампой. При этом для отверждения покрытий, активируемых посредством актиничного излучения, пригодны любые коммерчески доступные источники УФ-излучения, в том числе УФ-излучающие диоды и флуоресцентные лампы или источники электронных лучей.

Уплотнительные массы, наносимые в виде слоев большой толщины, в частности, составляющей от 1 до 6 мм, предпочтительно следует отверждать при длине волн в диапазоне от 315 до 600 нм, соответствующем, например, ультрафиолетовому спектру А (UVA) или/и ультрафиолетовой и видимой области спектра (UVVIS), в то время как уплотнительные массы, наносимые в виде слоев небольшой толщины, в частности, составляющей от 0,1 до 1 мм, лучше отверждаются предпочтительно при длине волн в диапазоне от 100 до 315 нм, соответствующем, например, ультрафиолетовому спектру С (UVC) или/и ультрафиолетовому спектру В (UVB).

При УФ-активировании уплотнительной массы измеряют указанные в таблице 3 УФ-параметры. Полного отверждения уплотнительной массы и ее быстрого отверждения до отлипа достигают как при высоких УФ-дозах (облучении посредством легированного железом ртутного плоскостного УФ-излучателя), так и при низких УФ-дозах (облучении посредством УФ-излучающего диода).

Таблица 3 УФ-параметры активирования уплотнительной массы и их влияние^{*)}

УФ-параметры / УФ-излучатель		Плоскостной Fe-излучатель (400 Вт)	Точечный Ga-излучатель (200 Вт)	УФ-излучающий диод (100 Вт)
УФ-доза [мДж/см ²]	UV (общая)	6098	1037	520
	UUVIS	1965	497	250
	UVA	3256	540	270
	UVB	868	0	0
	UVC	9	0	0
УФ-интенсив- ность [мВт/см ²]	UV (общая)	235	41	23
	UUVIS	75	23	14
	UVA	125	18	9
	UVB	35	0	0
	UVC	0	0	0

^{*)} Расстояние до излучателя 10 см, время облучения 30 с, толщина слоя 2 мм (примерные параметры).

Приведенные в таблице 4 составы, используемые для выполнения соответствующих изобретению примеров, получают с целью оценки влияния количества фотоинициатора на технологические свойства основной массы А и смеси В, а также влияния отверждающейся уплотнительной массы на механические свойства отвержденной уплотнительной массы. Соответствующие изобретению основные массы А в виде неполных смесей I и составы отвердителя в виде неполных смесей II, как и во всех других примерах и сравнительных примерах, получают в соответствии с приведенной выше методикой. Обе неполные смеси гомогенно смешивают в массовом соотношении, например, 100:6, наносят путем экструдирования из смесительной гильзы на листы из алюминиевого сплава при температуре около 23°C, получая слой толщиной 2 мм, который в течение последующих 30 секунд облучают посредством легированного железом плоскостного УФ-излучателя, находящегося на расстоянии 10 см, при длине волн в диапазоне от 300 до 600 нм, УФ-дозе около 6000 мДж/см² и УФ-интенсивности 200 мВт/см². При этом отверждающееся покрытие незначительно нагревается (температура не достигает 60°C).

Затем отвержденные уплотнительные массы выгружают из соответствующих форм и в течение двух недель выдерживают на воздухе при температуре 23±2°C и относительной влажности 50±5%, прежде чем приступить к определению их механических свойств, например, удлинения, сопротивления отслаиванию и прочности при растяжении.

В качестве фотоинициатора 1 используют 2-диметиламино-2-(4-метилбензил)-1-(4-морфолин-4-илфенил)бутан-1-он. В качестве фотоинициатора 2 используют 2-бензил-

2-диметиламино-1-(4-морфолинофенил)бутанон-1. В качестве фотоинициатора 3 используют 2-метил-1-[4-(метилтио)фенил]-2-морфолинопропан-1-он. Фотоинициатор 4 основан на альфагидроксикетоне, фотоинициатор 5 на фосфиноксиде и фотоинициатор 6 на метилбензоилформиате. В качестве промотора адгезии 2 добавляют меркаптопропилтриметоксисилан, а в качестве промотора адгезии 3 (метакрилоксиметил)метилдиметоксисилан. В качестве легкого наполнителя 4 используют полые микросферы на основе сополимера винилиденхлорида с акрилонитрилом. В качестве форполимера с концевыми изоцианатными группами (смотри примеры B12, B21, B24 и B26) используют форполимер на основе гексаметилендиизоцианата, дифенилметандиизоцианата или толуилендиизоцианата с молекулярной массой в примерном интервале от 500 до 3000 г/моль. Основной цепью форполимера с концевыми группами дифенилметандиизоцианата (пример B12) является полисульфид, причем примерное содержание остаточного дифенилметандиизоцианата в этом форполимере составляет от 0,8 и 5% масс. Уплотнительные массы согласно сравнительным примерам (VB) являются коммерческими продуктами, которые приобретены в смешанной форме и не отверждены посредством высокоэнергетического актиничного излучения. При указании характеристик полисульфидов приводятся преимущественные диапазоны значений молекулярной массы. Композиции из сравнительных примеров с VB1 по VB3 не содержат добавок фотоинициатора и отвердителя на основе изоцианата.

Таблица 4 Состав масс согласно примерам B1-B5 и сравнительным примерам VB1-VB3

Содержание в % масс. / Пример – сравнительный пример		B1	B2	B3	B4	B5	VB1	VB2	VB3
Неполная смесь I (основная масса A)									
Основная масса Naftoseal® MC-... (продукт фирмы Chemetall GmbH)							100 MC-780 B-1/2	100 MC-238 B-1/4	100 MC-780 c-60
Длинноцепной полисульфид (3900-4400 г/моль)		71,5	70,8	70,4	69,6	70,4			
Фотоинициатор 1		0,1	0,8	1,2	2,0				
Фотоинициатор 2						1,2			
Фотосенсибилизатор 1 (бензофенон)		1,0	1,0	1,0	1,0				
Фотосенсибилизатор 2 (изопропилтиоксантон)						1,0			
Наполнитель (алюмосиликат)		20,0	20,0	20,0	20,0	20,0			
Промотор адгезии (фенольная смола)		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0			
Тиксотропная добавка (сепиолит)		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0			
Водопоглощающая добавка (цеолит на основе натрия-алюминия)		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0			
Противостаритель (эфир фосфористой кислоты)		2,4	2,4	2,4	2,4	2,4			
Сумма		100	100	100	100	100	100	100	100
Неполная смесь II (отвердитель)									
Мономерный изоцианат на основе МДИ (335 г/моль)		95	95	95	95	95			
Тиксотропная добавка (пирогенная кремниевая кислота)		5	5	5	5	5			
Naftoseal® MC-... (отвердитель фирмы Chemetall GmbH)							100 MC-780 B-1/2	100 MC-238 A-1/2	100 MC-780 C-60
Сумма		100	100	100	100	100	100	100	100
Отношение основной массы A к отвердителю		100:6	100:6	100:6	100:6	100:6	100:10	100:12	100:10

Таблица 5 Отверждение и свойства уплотнительных масс согласно примерам B1-B5 и сравнительным примерам VB1-VB3 (RT – комнатная температура)

Свойства / Пример – сравнительный пример	B1	B2	B3	B4	B5	VB1	VB2	VB3
Плотность [г/см ³]	1,42	1,41	1,43	1,43	1,42	1,1	1,5	1,35
Время пригодности для переработки [мин]	1440	180	60	30	60	30	15	3600
Время отверждения до отлипа [мин]	2	2	2	2	2	240	50-120	60000
Время полного отверждения до твердости по Шору А, равной 30 [мин]	720	60	40	20	40	480	90-240	86400-100800
Твердость по Шору А после 14 дней выдержки при RT	45	44	43	45	44	50	60	50
Прочность при растяжении [МПа] после 14 дней выдержки при RT	1,90	2,10	2,52	2,65	2,45	1,5-2,2	2,2	1,5-2,2
Удлинение после 14 дней выдержки при RT [%]	266	300	400	466	388	300-400	430	300-400
Сопротивление отслаиванию после 14 дней выдержки при RT [Н/25 мм]	125	168	184	193	189	120-150	180	120-150
Прочность при растяжении после 168 часов выдержки в топливе при 60°C [МПа]	1,23	1,54	2,20	2,31	2,26	1,5-2,0	1,8-2,0	1,5-2,0
Удлинение после 168 часов выдержки в топливе при 60°C [%]	285	332	440	487	467	300-400	270-300	300-400
Прочность при растяжении после 300 часов выдержки в топливе при 60°C [МПа]	0,41	0,46	0,95	1,02	0,93	1,5-2,0	1,8-2,0	1,5-2
Удлинение после 300 часов выдержки в топливе при 100°C [%]	750	732	467	496	453	300-400	270-400	300-400
Прочность при растяжении после 1000 часов выдержки в воде при 35°C [МПа]	1,10	1,75	2,10	2,31	2,15	1,0-1,5	1,8-2,0	1,0-1,2
Удлинение после 1000 часов выдержки в воде при 35°C [%]	230	287	303	315	310	300-400	400-500	300-350
Изменение объема согласно DIN EN ISO 10563 [%]	-1,8	-1,9	-2,0	-2,1	-2,0	-3,0	-3,8	-5,4

Неожиданно обнаружено, что фотоинициаторы на основе α -аминокетонов, обычно используемые для радикального отверждения акрилатов и метакрилатов, инициируют протекание реакции полиприсоединения между серосодержащим полимером/сополимером неполной смеси I и отвердителем на основе изоцианата неполной смеси II, а, следовательно, отверждение уплотнительной массы «по требованию» после УФ-облучения. Кроме того, в течение нескольких секунд или не более двух минут после УФ-облучения непосредственно на поверхности уплотнительной массы образуется не дающий отлипа слой, который быстро увеличивается в глубину, становясь более толстым. Таким образом, возможно чрезвычайно быстрое поверхностное отверждение и ускоренное полное отверждение (то есть время достижения твердости по Шору А, равной 30) «по требованию», в то время как время пригодности для переработки предлагаемых в изобретении основных масс В аналогично времени пригодности для переработки обычной быстро отверждающейся уплотнительной массы или существенно превышает его (сравнительные примеры VB1-VB3).

Количество фотоинициатора неожиданно не оказывает влияния на время отверждения до отлипа, а влияет лишь на время полного отверждения, что, очевидно, следует объяснить тем, что УФ-излучение способствует образованию свободного третичного амина на поверхности уплотнительной массы в большей степени нежели на глубине, в связи с чем для формирования не дающего отлипа слоя достаточными оказываются меньшие количества фотоинициатора.

Варьирование концентрации фотоинициатора позволяет оптимальным образом регулировать время пригодности предлагаемой в изобретении основной массы для переработки, причем время полного отверждения возрастает пропорционально увеличению времени пригодности для переработки.

Предлагаемая в изобретении уплотнительная масса неожиданно обладает оптимальными механическими свойствами, в том числе и после выдержки в разных средах и при повышенной температуре, например, после выдержки в воде при 35°C или топливе при 60°C или 100°C.

Увеличение концентрации фотоинициатора обуславливает повышение прочности при растяжении и удлинения как при комнатной температуре, так и после выдержки в

разных средах.

Выбор фотосенсибилизатора не оказывает влияния на технологические и механические свойства предлагаемой в изобретении основной массы.

Предлагаемые в изобретении основные массы, состав которых приводится в таблице 6, получены с целью оценки влияния длины цепей полисульфидных полимеров, типа промотора адгезии и типа отвердителя на технологические и механические свойства. Предлагаемые в изобретении основные массы в виде неполных смесей I, составы отвердителя в виде неполных смесей II и составы согласно сравнительным примерам получают в соответствии с приведенной выше методикой. Две неполные смеси смешивают друг с другом в указанном в таблице 4 массовом отношении, наносят на испытуемый образец, получая слой толщиной 2 мм, который в течение последующих 30 секунд облучают посредством легированного железом плоскостного УФ-излучателя, находящегося на расстоянии 10 см, при длине волн в диапазоне от 300 до 600 нм.

Таблица 6 Состав масс согласно примерам B6-B12 и сравнительным примерам VB4 и VB5 (в примерах VB4 и VB5 для отверждения используют не изоцианаты, а отвердители на иной химической основе, причем несмотря на облучение УФ-светом отверждение происходит лишь в течение нескольких недель)

Содержание в % масс. / Пример – сравнительный пример		B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	VB4	VB5
Неполная смесь I (основная масса А)										
Длинноцепной полисульфид (5000-6500 г/моль)			70,4							
Длинноцепной полисульфид (3900-4400 г/моль)				58	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4
Полисульфид со средней длиной цепей (2400-3100 г/моль)		70,4								
Короткоцепной полисульфид (менее 1100 г/моль)				12,4						
Фотоинициатор 1		1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Фотосенсибилизатор 1 (бензофенон)		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Промотор адгезии 1 (фенольная смола)		1,0	1,0	1,0			1,0	1,0	1,0	1,0
Промотор адгезии 2, соответственно 3					2:1,0	3:1,0				
Наполнитель (алюмосиликат)		20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Тиксотропная добавка (сепиолит)		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Водопоглощающая добавка (цеолит на основе натрия-алюминия)		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Противостаритель (эфир фосфористой кислоты)		2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Сумма		100	100	100	100	100	100	100	100	100
Неполная смесь II (отвердитель)										
Мономерный изоцианат на основе МДИ (335 г/моль)		95	95	95	95	95				
Полиизоцианат 1 на основе МДИ (800 г/моль)							100			
Форполимер с концевыми группами МДИ (2000 г/моль)								100		
Тиксотропная добавка (пирогенная кремниевая кислота)		5	5	5	5	5				
Эпоксидная смола Е; органический пероксид Р									100 Е	100 Р
Сумма		100	100	100	100	100	100	100	100	100
Отношение основной массы А к отвердителю		100:6	100:6	100:6	100:6	100:6	100:16	100:20	100:7,8	100:4,5

Таблица 7 Отверждение и свойства уплотнительных масс согласно примерам B6-B12 и сравнительным примерам VB3 и VB4 (n.b. – не определяют)

Свойства / Пример – сравнительный пример		B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	VB4	VB5
Плотность [г/см ³]		1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42
Время пригодности для переработки [мин]		60	100	50	180	70	480	60	>24	>24
Время отверждения до отлипа [мин]		2	2	2	2	2	2	1	180	>7200
Время полного отверждения до твердости по Шору А, равной 30 [мин]		40	50	30	120	40	240	15	>14400	>14400
Твердость по Шору А после 14 дней выдержки при RT		45	38	45	32	43	35	50	<10	<10
Прочность при растяжении [МПа] после 14 дней выдержки при RT		1,4	2,2	1,2	1,12	1,94	1,2	2,2	<0,2	<0,2
Удлинение после 14 дней выдержки при RT [%]		216	450	198	830	456	420	220	<100	<100
Соппротивление отслаиванию после 14 дней выдержки при RT [Н/25 мм]		88	170	69	93	167	56	175	<10	<10
Прочность при растяжении после 168 часов выдержки в топливе при 60°C [МПа]		1,13	1,64	0,80	0,70	1,64	0,82	1,91	<0,2	<0,2
Удлинение после 168 часов выдержки в топливе при 60°C [%]		247	476	256	870	473	497	235	<100	<100
Прочность при растяжении после 300 часов выдержки в топливе при 60°C [МПа]		0,53	0,64	0,35	n.b.	0,73	0,56	1,13	<0,2	<0,2
Удлинение после 300 часов выдержки в топливе при 100°C [%]		430	647	178	n.b.	515	570	303	<100	<100
Прочность при растяжении после 1000 часов выдержки в воде при 35°C [МПа]		1,05	1,27	0,75	0,61	1,55	0,75	1,83	<0,2	<0,2
Удлинение после 1000 часов выдержки в воде при 35°C [%]		218	357	212	892	560	436	255	<100	<100

Варьирование длины цепей используемых полимеров/сополимеров сопровождается

изменением механических свойств, однако не влияет на время отверждения до отлипа.

Полиизоцианаты на основе МДИ/ГДИ-тримеризатов, ГДИ-биуретов и изофторондиизоцианатов, а также форполимеров с концевыми группами дифенилметандиизоцианата пригодны для использования в качестве отвердителей и в случае УФ-отверждения, причем использование форполимера с концевыми изоцианатными группами неожиданно приводит к еще более быстрому полному отверждению предлагаемой в изобретении уплотнительной массы. Таким образом, полное отверждение уплотнительных масс в виде слоя толщиной 2 мм может происходить в течение промежутка времени после УФ-облучения, составляющего от 10 до 600 минут, при времени пригодности для переработки, составляющем по меньшей мере 60 минут. Кроме того, время отверждения до отлипа после УФ-облучения может составлять от одной до двух минут. Вместе с тем уплотнительные массы обладают отличными механическими свойствами как без выдержки в разных средах при повышенной температуре, так и после подобной выдержки.

Композиции из сравнительных примеров, в которых в качестве отвердителя используют торговую эпоксидную смолу и торговый пероксид, непригодны для УФ-отверждения уплотнительных масс, поскольку согласно этим примерам не удастся достичь ни быстрого полного отверждения (например, менее 60 минут при толщине подвергаемого облучению слоя уплотнительной массы 2 мм), ни быстрого отсутствия отлипа (например, менее 10 минут при толщине подвергаемого облучению слоя уплотнительной массы 2 мм).

В серии опытов, результаты которых приведены в таблице 8, исследуют скорость отверждения разных УФ-отверждаемых уплотнительных масс при варьировании толщины соответствующих слоев (2 и 5 мм).

Таблица 8 Технологические свойства некоторых рецептур при варьировании толщины слоя

Свойства / Пример	B4		B6		B12	
Толщина слоя [мм]	2	5	2	5	2	5
Время пригодности для переработки [мин]	60	60	60	60	70	70
Время отверждения до отлипа [мин]	2	2	2	2	2	2
Время полного отверждения до твердости по Шору А, равной 30 [мин]	40	300	40	360	15	60

Неожиданно обнаружено, что при использовании в качестве отвердителя форполимера с концевыми изоцианатными группами (смотри пример B12) чрезвычайно быстрое полное отверждение (в течение 60 минут) наблюдается даже при толщине слоя формованной уплотнительной массы, составляющей, например, 5 мм, тогда как время отверждения до отлипа остается неизменным.

Предлагаемые в изобретении основные массы указанного в таблице 9 состава получают и отверждают посредством УФ-излучения в соответствии с приведенной выше методикой. При этом определяют влияние наполнителей, легких наполнителей и очень больших количеств фотоинициатора или фотосенсибилизатора на механические и технологические свойства.

Таблица 9 Состав масс согласно примерам В13-В17 и сравнительным примерам VB6-VB8

Содержание в % масс. / Пример – сравнительный пример		B13	B14	B15	B16	B17	VB6	VB7	VB8
Неполная смесь I (основная масса А)									
Длинноцепной полисульфид (3900-4400 г/моль)		70,4	70,4	70,4	70,4	70,4	57,6	41,6	51,4
Фотоинициатор 1		1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	10	30	1,2
Фотосенсибилизатор 1 (бензофенон)		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	20
Наполнитель 1 (гидратированный силикат магния)		20,0							
Наполнитель 2 (гидроксид алюминия)			20,0	12,0	12,0	8,0	20	20,0	20,0
Легкий наполнитель 1 (полиамид)				8,0		12,0			
Легкий наполнитель 2 (полиэтилен)					8,0				
Промотор адгезии (фенольная смола)		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Тиксотропная добавка (селиолит)		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Водопоглощающая добавка (цеолит на основе натрия-алюминия)		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Противостаритель (эфир фосфористой кислоты)		2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Сумма		100	100	100	100	100	100	100	100
Неполная смесь II (отвердитель)									
Мономерный изоцианат на основе МДИ (335 г/моль)		95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
Тиксотропная добавка (пирогенная кремниевая кислота)		5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Сумма		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Отношение основной массы А к отвердителю		100:6	100:6	100:6	100:6	100:6	100:6	100:6	100:6

Таблица 10 Отверждение и свойства уплотнительных масс согласно примерам В13-В17 и сравнительным примерам VB5-VB7

Свойства / Пример – сравнительный пример		B13	B14	B15	B16	B17	VB6	VB7	VB8
Плотность [г/см ³]		1,41	1,42	1,38	1,39	1,29	1,43	1,08	1,27
Время пригодности для переработки [мин]		60	60	70	90	100	20	10	40
Время отверждения до отлипа [мин]		2	2	2	2	2	2	2	2
Время полного отверждения до твердости по Шору А, равной 30 [мин]		40	50	50	60	70	48	56	90
Твердость по Шору А после 14 дней выдержки при RT		46	42	41	38	37	35	32	33
Прочность при растяжении [МПа] после 14 дней выдержки при RT		2,3	2,05	1,84	1,92	1,45	0,6	0,4	1,6
Удлинение после 14 дней выдержки при RT [%]		443	560	578	610	430	900	1000	1500
Соппротивление отслаиванию после 14 дней выдержки при RT [Н/25 мм]		150	110	101	105	135	<20	<20	<20
Прочность при растяжении после 168 часов выдержки в топливе при 60°C [МПа]		1,82	1,71	1,63	1,73	0,92	<0,2	<0,2	<0,2
Удлинение после 168 часов выдержки в топливе при 60°C [%]		610	580	605	623	442	650	690	800
Прочность при растяжении после 300 часов выдержки в топливе при 60°C [МПа]		0,87	0,67	0,41	0,54	0,77	<0,2	<0,2	<0,2
Удлинение после 300 часов выдержки в топливе при 100°C [%]		622	830	880	780	463	500	450	600
Прочность при растяжении после 1000 часов выдержки в воде при 35°C [МПа]		1,94	1,73	1,41	1,65	0,88	<0,2	<0,2	<0,2
Удлинение после 1000 часов выдержки в воде при 35°C [%]		565	557	720	605	295	450	530	620

Как показано в примерах В13-В17, использование определенных наполнителей, в частности, гидроксида алюминия, полиамида и полиэтилена, позволяет обеспечить оптимальные технологические и механические свойства уплотнительных масс.

Неожиданно обнаружено, что уменьшение плотности уплотнительной массы до значений ниже 1,3 г/см³ (пример В17) не оказывает негативного влияния на быстрое поверхностное отверждение «по требованию» и последующее быстрое полное отверждение. Кроме того, уплотнительные массы обладают очень хорошими механическими свойствами как без выдержки в разных средах при повышенной температуре, так и после подобной выдержки. Добавление очень больших количеств фотоинициатора или фотосенсибилизатора обуславливает формирование чрезвычайно мягких и недостаточно полно отвержденных уплотнительных масс (смотри сравнительные примеры VB6-VB8).

Таблица 11 Состав масс согласно примерам В18-В26 (изоцианат из В21 обладает основными цепями на основе полисульфида и содержит менее 0,1 % масс. ТДИ в качестве остаточного мономера, изоцианат из В24 обладает основными цепями на основе политиоэфира и содержит менее 0,1 % масс. ТДИ в качестве остаточного мономера, изоцианат из В26 обладает основными цепями на основе полисульфида и содержит менее 1 % масс. МДИ в качестве остаточного мономера)

Содержание в % масс. / Пример – сравнительный пример	В18	В19	В20	В21	В22	В23	В24	В25	В26
Неполная смесь I (основная масса А)									
Длинноцепной полисульфид (3900-4400 г/моль)	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4	55,4	70,4
Фотоинициатор 1 + фотосенсибилизатор 1 (бензофенон)								1,2+1,0	
Наполнитель 2 (гидроксид алюминия)	22,2	22,2	22,2	22,2	22,2	22,2	22,2	20,0	22,2
Антипирен на основе эфира фосфорной кислоты								15,0	
Промотор адгезии (фенольная смола)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Тиксотропная добавка (сепиолит)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Водопоглощающая добавка (цеолит на основе натрия-алюминия)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Противостаритель (эфир фосфористой кислоты)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Неполная смесь II (отвердитель)									
Мономерный изоцианат на основе МДИ (335 г/моль)	72,0	72,0						95,0	
Мономерный изоцианат на основе ТДИ (175 г/моль)			72,0						
Форполимер на основе ТДИ (1900 г/моль)				77,0					
Мономерный изоцианат на основе ГДИ (170 г/моль)					72,0				
Изоцианатный тример на основе ГДИ (360 г/моль)						72,0			
Форполимер на основе ТДИ (3000 г/моль)							77,0		
Форполимер на основе МДИ (2500 г/моль)									77,0
Тиксотропная добавка (пирогенная кремниевая кислота)	5,0	5,0	5,0		5,0	5,0		5,0	
Фотоинициатор 1	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0		13,0
Фотосенсибилизатор 1 (бензофенон)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0		10,0
Сумма	100,0	100,0	100	100	100	100	100	100,0	100,0
Отношение основной массы А к отвердителю	100:9	100:9	100:5	100:56	100:5	100:11	100:83	100:5	100:60

Таблица 12 Отверждение и свойства уплотнительных масс согласно примерам В18-В26

Свойства / Пример – сравнительный пример	В18	В19	В20	В21	В22	В23	В24	В25	В26
Плотность [г/см ³]	1,39	1,30	1,40	1,40	1,39	1,41	1,41	1,42	1,39
Время пригодности для переработки [мин]	80	160	300	800	1000	1000	1200	80	500
Время отверждения до отлипа [мин]	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Время полного отверждения до твердости по Шору А, равной 30 [мин]	60	90	180	300	500	600	700	45	180
Твердость по Шору А после 14 дней выдержки при RT	45	45	40	45	30	33	50	40	46
Прочность при растяжении [МПа] после 14 дней выдержки при RT	2,1	2,3	2,0	1,6	1,3	1,4	2,7	1,7	2,5
Удлинение после 14 дней выдержки при RT [%]	540	420	620	340	440	450	410	630	400
Сопротивление отслаиванию после 14 дней выдержки при RT [Н/25 мм]	115	140	100	150	80	85	146	120	138
Прочность при растяжении после 168 часов выдержки в топливе при 60°C [МПа]	1,8	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	1,1	1,5	1,8
Удлинение после 168 часов выдержки в топливе при 60°C [%]	570	530	430	320	300	250	200	450	320
Прочность при растяжении после 300 часов выдержки в топливе при 60°C [МПа]	0,8	0,7	0,5	0,8	0,4	0,5	0,9	0,6	1,0
Удлинение после 300 часов выдержки в топливе при 100°C [%]	790	400	490	280	200	250	230	450	410
Прочность при растяжении после 1000 часов выдержки в воде при 35°C [МПа]	1,69	1,2	1,3	0,8	0,7	0,6	0,9	1,2	1,3
Удлинение после 1000 часов выдержки в воде при 35°C [%]	545	300	330	220	230	270	200	367	270

Состав и способ согласно примеру В18 аналогичны примеру В14, то есть в обоих примерах выбраны близкие количества компонентов, однако согласно примеру В18 фотоинициатор 1 добавляют не к основной массе А, а к отвердителю. Тем не менее полученная согласно примеру В18, уплотнительная масса также обладает хорошими свойствами.

Уплотнительные массы согласно примерам В20-В24 и В26 получают, отверждают посредством УФ-излучения и испытывают в соответствии с указанной выше общей методикой получения и испытания. При этом оценивают влияние разных изоцианатных отвердителей например, толуилендиизоцианата, гексаметилендиизоцианата и соответствующих форполимеров и тримеров, на технологические и механические свойства.

Как следует из полученных согласно примерам В25 и В31 данных, добавление жидкого огнезащитного средства на основе эфира фосфорной кислоты или фосфоната неожиданно позволяет получать предлагаемые в изобретении уплотнительные массы, показатели которых сопоставимы с показателями прочих предлагаемых в изобретении

уплотнительных масс, и при этом даже способствует особенно быстрому отверждению. Жидкое огнезащитное средство на основе эфира фосфорной кислоты или фосфоната может частично заменить базовый полимер с концевыми меркаптогруппами, в частности, при добавлении в количестве от 0,1 до 30% масс. При этом хорошо пригодными являются, например, полифосфаты, трис(2-этилгексил)фосфат, триэтилфосфаты, триарилфосфаты, триарилполифосфаты и диметилпропанфосфонат. Подобная замена позволяет значительно улучшить противопожарные свойства уплотнительных масс.

Указанные в таблице 13 основные массы получают и отверждают посредством УФ-излучения в соответствии с приведенной выше общей методикой. При этом исследуют влияние форполимеров с разными основными цепями и молекулярными массами (смотри примеры B27-B29) и разных фотоинициаторов, не выделяющих свободные третичные амины (смотри сравнительные примеры VB9-VB11), на механические и технологические свойства уплотнительных масс.

Таблица 13 Состав масс согласно примерам B27-B31 и сравнительным примерам VB9-VB11

Содержание в % масс. / Примеры – сравнительные примеры	B27	B28	B29	B30	B31	VB9	VB10	VB11
Неполная смесь I (основная масса A)								
Политиоэфир (3900-4100 г/моль)	70,4			70,4	57,6	70,4	70,4	70,4
Политиоэфир (2000-2200 г/моль)		70,4						
Политиоэфир-полисульфид (1800-2000 г/моль)			70,4					
Фотоинициатор Ng	1:1,2	1:1,2	1:1,2	3:1,2		4:1,2	5:1,2	6:1,2
Фотосенсибилизатор на основе бензофенона	1	1	1	1		1	1	1
Антипирен на основе эфира фосфорной кислоты					15,0			
Наполнитель (алюмосиликат)	22,2	22,2	22,2	22,2	20,0	22,2	22,2	22,2
Промотор адгезии (фенольная смола)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Тиксотропная добавка (сепиолит)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Водопоглощающая добавка (цеолит на основе силиката натрия-алюминия)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Противостаритель (эфир фосфористой кислоты)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100
Неполная смесь II (отвердитель)								
Мономерный изоцианат на основе МДИ (335 г/моль)	95,0	95,0	95,0	95,0	72,0	95,0	95,0	95,0
Фотоинициатор 1					13,0			
Фотосенсибилизатор на основе бензофенона					10,0			
Тиксотропная добавка (пирогенная кремниевая кислота)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100
Отношение основной массы A к отвердителю	100:6	100:9	100:5	100:6	100:9	100:6	100:6	100:6

Таблица 14 Отверждение и свойства уплотнительных масс согласно примерам B27-B31 и сравнительным примерам VB9-VB11

Свойства / Пример – сравнительный пример	B27	B28	B29	B30	B31	VB9	VB10	VB11
Плотность [г/см ³]	1,31	1,31	1,34	1,31	1,35	1,31	1,31	1,31
Время пригодности для переработки [мин]	120	110	115	120	90	>1440	>1440	>1440
Время отверждения до отлипа [мин]	2	2	2	2	2	>1440	>1440	>1440
Время полного отверждения до твердости по Шору А, равной 30 [мин]	80	70	60	90	45	>14400	>14400	>14400
Твердость по Шору А после 14 дней выдержки при RT	48	52	55	47	42	<1	<1	<1
Прочность при растяжении [МПа] после 14 дней выдержки при RT	2,0	2,2	2,3	2,0	1,6	<0,1	<0,1	<0,1
Удлинение после 14 дней выдержки при RT [%]	350	250	200	300	640	<1	<1	<1
Сопrotивление отслаиванию после 14 дней выдержки при RT [Н/25 мм]	180	175	160	190	130	<1	<1	<1
Прочность при растяжении после 168 часов выдержки в топливе при 60°C [МПа]	1,7	2,0	2,0	1,8	1,5	<1	<1	<1
Удлинение после 168 часов выдержки в топливе при 60°C [%]	220	200	170	220	440	<1	<1	<1
Прочность при растяжении после 300 часов выдержки в топливе при 60°C [МПа]	1,3	1,2	1,4	1,2	0,7	<1	<1	<1
Удлинение после 300 часов выдержки в топливе при 100°C [%]	250	230	240	260	450	<1	<1	<1
Прочность при растяжении после 1000 часов выдержки в воде при 35°C [МПа]	1,0	0,9	1,1	1,0	1,2	<1	<1	<1
Удлинение после 1000 часов выдержки в воде при 35°C [%]	280	240	260	290	369	1	1	1

Фотоинициаторы с 4 по 6 особенно пригодны для содержащих акрилаты полимерных

систем, однако непригодны для используемых согласно изобретению базовых полимеров с концевыми меркаптогруппами (смотри сравнительные примеры VB9-VB11). Они не выделяют радикалов на основе третичного амина, а, следовательно, непригодны для предлагаемого в изобретении применения.

5 Согласно изобретению помимо чрезвычайно высокой скорости отверждения, приводящего к образованию высококачественных уплотнительных масс, отверждение сопровождается также чрезвычайно низкой усадкой.

Усадка обычных авиационных уплотнительных масс на основе полимеров с концевыми меркаптогруппами (сокращение объема отвержденной уплотнительной
10 массы по сравнению с объемом исходной смеси В, то есть перед отверждением) обычно находится в интервале от -4 до -9% об. Усадке предлагаемых в изобретении уплотнительных масс обычно соответствует диапазон от -1 до -2,5% об. При этом более низкая усадка, по-видимому, обусловлена отсутствием пластификаторов и особым характером сшивания. В отличие от этого объемная усадка уплотнительных масс на
15 основе (мет)акрилатов может достигать значений, находящихся в интервале от -8 до -15% об. Для определения усадки уплотнительной массы используют метод измерения изменения объема, приведенный в стандарте DIN EN ISO10563.

Отвердители на основе диоксида марганца всегда требуют присутствия пластификаторов, которые используют в примерном количестве от 5 до 10 % масс. в
20 пересчете на общий состав уплотнительной массы. Присутствие пластификаторов часто обуславливает объемную усадку, составляющую примерно от -2 до -10%. Пластификаторы могут улетучиваться во внешнюю среду и вымываться, в особенности при повышенных температурах.

Другим предпочтительным свойством предлагаемых в изобретении уплотнительных
25 масс является их стабильность в условиях выдержки в воде. Выдержка обычной отвержденной уплотнительной массы в воде, например, в течение 1000 часов при 35°C в типичных случаях оказывает существенное негативное влияние на механические свойства отвержденной диоксидом марганца уплотнительной массы (смотри сравнительные примеры VB1 и VB2), в то время как уровень механических свойств
30 предлагаемых в изобретении уплотнительных масс снижается в гораздо меньшей степени.

Таким образом, согласно изобретению удастся в значительной мере или в полном объеме достичь характерного для обычных авиационных уплотнительных масс ценного комплекса свойств, таких как высокая стойкость по отношению к различным средам,
35 в частности, стойкость к топливу, измеряемая например, после 168 часов выдержки при 60°C и 300 часов выдержки при 100°C, водостойкость, измеряемая после 1000 часов выдержки при 35°C, стойкость к гидравлической жидкости, конденсационной влаге и противообледенительной жидкости, а также высокие показатели термостабильности, гибкости при низких температурах, атмосферостойкости, сопротивления отслаиванию
40 на разных основах, разрывного удлинения и прочности при растяжении, при одновременном сильном сокращении времени отверждения.

(57) Формула изобретения

1. Способ нанесения слоя смеси В или образующейся из нее отверждающейся
45 уплотнительной массы на субстрат, причем смесь В и уплотнительная масса содержат серосодержащие полимеры, отличающийся тем, что

смесь В является неотвержденной смесью, состоящей из основной массы А и содержащего изоцианат отвердителя,

основная масса А не отверждена и содержит базовый полимер с концевыми меркаптогруппами на основе полииоэфира, полисульфида, их сополимеров или/и их смесей,

5 не отвержденная основная масса А, отвердитель или оба эти компонента содержат по меньшей мере один фотоинициатор на основе α -аминокетона, используемый в качестве отвердителя изоцианат, содержащийся в смеси В, обладает средней функциональностью в интервале от 1,5 до 3,2,

основная масса А, смесь В и уплотнительная масса свободны от основанных на (мет) акрилате соединений/полимеров, от молекулы по меньшей мере одного фотоинициатора
10 при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения отщепляется по меньшей мере один основанный на третичном амине радикал, из которого, в частности, вследствие присоединения атома водорода образуется активный катализатор, катализирующий отверждение уплотнительной массы, и

смесь В после воздействия высокоэнергетического актиничного излучения
15 отверждается в температурном интервале от +5 до +60°C, причем после начавшегося отверждения ее называют уплотнительной массой.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что отверждение происходит «по требованию», причем смесь В начинает более интенсивно отверждаться под действием высокоэнергетического актиничного излучения лишь «по требованию», и причем
20 отверждение протекает настолько быстро, что поверхность уплотнительной массы без отлипа получают по истечении промежутка времени после начавшегося отверждения, составляющего от 0,05 до 5 минут.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что по меньшей мере одним фотоинициатором является α -аминокетон с одной, двумя или тремя третичными аминогруппами.

25 4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что отверждение уплотнительной массы осуществляют посредством по меньшей мере одного основанного на изоцианате соединения.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что по меньшей мере одно основанное на изоцианате соединение выбирают из группы, включающей алифатический,
30 циклоалифатический или/и ароматический изоцианат на основе монофункционального, бифункционального или/и трехфункционального мономерного изоцианата, монофункционального, бифункционального или/и трехфункционального олигомерного или/и полимерного изоцианата или/и монофункциональных, бифункциональных или/и трехфункциональных изоцианатных форполимеров.

35 6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что фотоинициатор при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения высвобождает или/и образует амин, причем высвобожденный или/и образовавшийся амин катализирует реакцию между базовым полимером с концевыми меркаптогруппами и основанным на изоцианате отвердителем.

40 7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что фотоинициатор инициирует или/и ускоряет реакцию изоцианата с меркаптаном, если смесь В подвергают воздействию высокоэнергетического актиничного излучения.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что основная масса А, отвердитель, смесь В или/и уплотнительная масса содержат по меньшей мере одну добавку, выбранную из
45 группы, включающей фотосенсибилизаторы, наполнители, легкие наполнители, тиксотропные добавки, пластификаторы, промоторы адгезии, противостарители, водопоглощающие добавки, огнезащитные средства, сшивающие агенты и органические растворители.

9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что добавляемые к одной из масс наполнители и другие добавки слабо поглощают или не поглощают ультрафиолетовое излучение.

10. Способ по п. 1, отличающийся тем, что происходит последующее каталитическое отверждение.

5 11. Способ по одному из пп. 1-10, отличающийся тем, что используют отвердитель, который содержит серосодержащий форполимер с концевыми изоцианатными группами и основной цепью на основе полиизоэфира, полисульфида, сополимеров, содержащих полиизоэфирный или/и полисульфидный компонент, или/и их смесей.

12. Система уплотнительных масс, состоящая из неотвержденной основной массы
10 А на основе серосодержащих полимеров и содержащего изоцианат отвердителя и предназначенная для получения и отверждения уплотнительной массы, отличающаяся тем, что

неотвержденная основная масса А содержит базовый полимер с концевыми меркаптогруппами на основе простого полиэфира, полиизоэфира, полисульфида, их
15 сополимеров или/и их смесей,

неотвержденная основная масса А, отвердитель или оба эти компонента содержат фотоинициатор, который при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения активируется и высвобождает аминорадикал, который после образования аминосоединения действует как катализатор отверждения,

20 используемый в качестве отвердителя изоцианат, содержащийся в смеси В, образованной основной массой А и отвердителем, обладает средней функциональностью в интервале от 1,5 до 3,2,

основная масса А, смесь В и уплотнительная масса свободны от основанных на (мет) акрилате соединений/полимеров, и

25 образованная основной массой А и отвердителем смесь В после воздействия высокоэнергетического актиничного излучения, высвобождения аминорадикала и образования аминосоединения отверждается в температурном интервале от +5 до +60°C, причем после начавшегося отверждения смесь В называют уплотнительной массой.

30 13. Система уплотнительных масс по п. 12, отличающаяся тем, что в качестве химической основы она содержит по меньшей мере один полисульфидный полимер с концевыми меркаптогруппами.

14. Система уплотнительных масс по п. 12, отличающаяся тем, что основная масса А, смесь В или/и уплотнительная масса содержат по меньшей мере одну добавку,
35 выбранную из группы, включающей фотосенсибилизаторы, наполнители, легкие наполнители, тиксотропные добавки, пластификаторы, промоторы адгезии, противостарители, водопоглощающие добавки, огнезащитные средства, сшивающие агенты и органические растворители.

15. Система уплотнительных масс по п. 14, отличающаяся тем, что в качестве
40 наполнителя она содержит гидратированный силикат магния, алюмосиликат, гидроксид алюминия или/и силикат кальция.

16. Система уплотнительных масс по п. 12, отличающаяся тем, что она обладает временем пригодности для переработки согласно DIN 65262-1, составляющим от 0,5 до 12 часов.

45 17. Система уплотнительных масс по п. 12, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере один фотоинициатор, который высвобождает или/и образует третичный амин, причем высвобожденный или/и образовавшийся амин катализирует отверждение посредством содержащего изоцианат отвердителя.

18. Система уплотнительных масс по п. 17, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере один фотоинициатор из группы α -аминокетонов.

19. Система уплотнительных масс по п. 12, или/и отвержденная или/и полученная способом по одному из пп. 1-11, отличающаяся тем, что отверждение неотвержденной смеси В инициируют/инициировано или/и ускоряют/ускорено путем облучения высокоэнергетическим активным излучением.

20. Система уплотнительных масс по п. 12, или/и отвержденная или/и полученная способом по одному из пп. 1-11, отличающаяся тем, что время их отверждения до отлипа согласно DIN 65262-1 составляет от 0,05 до 5 минут после начала облучения высокоэнергетическим активным излучением.

21. Система уплотнительных масс по п. 12, или/и отвержденная или/и полученная способом по одному из пп. 1-11, отличающаяся тем, что по истечении промежутка времени после начала их облучения высокоэнергетическим активным излучением, составляющего от 5 до 600 минут, они обладают твердостью по Шору А по меньшей мере 10, а через две недели после начала облучения высокоэнергетическим активным излучением их твердость по Шору А составляет от 30 до 60.

22. Система уплотнительных масс по п. 12, или/и отвержденная или/и полученная способом по одному из пп. 1-11, отличающаяся тем, что после полного отверждения они обладают следующими свойствами:

отсутствием трещин или других дефектов уплотнительной массы, которые появляются при определении низкотемпературной гибкости путем сгибания на угол 30° при температуре $-55 \pm 2^\circ\text{C}$,

прочностью при растяжении в диапазоне от 0,5 до 2,8 МПа после выдержки в топливе в течение 168 часов при 60°C , после выдержки в топливе в течение 300 часов при температуре 100°C или/и после выдержки в воде в течение 1000 часов при температуре 35°C ,

разрывным удлинением в диапазоне от 100 до 800% после выдержки в топливе в течение 168 часов при 60°C , после выдержки в топливе в течение 300 часов при температуре 100°C и после выдержки в воде в течение 1000 часов при температуре 35°C , или/и

плотностью в диапазоне от 1,00 до $1,45 \text{ г/см}^3$.

23. Система уплотнительных масс по п. 12, или/и отвержденная или/и полученная способом по одному из пп. 1-11, отличающаяся тем, что после полного отверждения они обладают следующими свойствами:

прочностью при растяжении в диапазоне от 0,5 до 3 МПа, разрывным удлинением в диапазоне от 100 до 900% или/и сопротивлением отслаиванию в диапазоне от 50 до 300 Н/25 мм.

24. Уплотнительная масса, состоящая из неотвержденной основной массы А на основе серосодержащих полимеров и содержащего изоцианат отвердителя и предназначенная для получения и отверждения уплотнительной массы, отличающаяся тем, что

неотвержденная основная масса А содержит базовый полимер с концевыми меркаптогруппами на основе простого полиэфира, полииоэфира, полисульфида, их сополимеров или/и их смесей,

неотвержденная основная масса А, отвердитель или оба эти компонента содержат фотоинициатор, который при воздействии высокоэнергетического активного излучения активируется и высвобождает аминорадикал, который после образования аминосоединения действует как катализатор отверждения, используемый в качестве

отвердителя изоцианат, содержащийся в смеси В, образованной основной массой А и отвердителем, обладает средней функциональностью в интервале от 1,5 до 3,2,

основная масса А, смесь В и уплотнительная масса свободны от основанных на (мет) акрилате соединений/полимеров, и

- 5 образованная основной массой А и отвердителем смесь В после воздействия высокоэнергетического актиничного излучения, высвобождения аминорадикала и образования аминосоединения отверждается в температурном интервале от +5 до +60°C, причем после начавшегося отверждения смесь В называют уплотнительной массой.

- 10 25. Уплотнительная масса по п. 24, отличающаяся тем, что в качестве химической основы они содержат по меньшей мере один полисульфидный полимер с концевыми меркаптогруппами.

26. Уплотнительная масса по п. 24, отличающиеся тем, что основная масса А, смесь В или/и уплотнительная масса содержат по меньшей мере одну добавку, выбранную
15 из группы, включающей фотосенсибилизаторы, наполнители, легкие наполнители, тиксотропные добавки, пластификаторы, промоторы адгезии, противостарители, водопоглощающие добавки, огнезащитные средства, сшивающие агенты и органические растворители.

27. Уплотнительная масса по п. 26, отличающаяся тем, что в качестве наполнителя
20 она содержит гидратированный силикат магния, алюмосиликат, гидроксид алюминия или/и силикат кальция.

28. Уплотнительная масса по п. 24, отличающаяся тем, что она обладает временем пригодности для переработки согласно DIN 65262-1, составляющим от 0,5 до 12 часов.

29. Уплотнительная масса по п. 24, или/и отвержденная или/и полученная способом
25 по одному из пп. 1-11, отличающаяся тем, что отверждение неотвержденной смеси В инициируют/инициировано или/и ускоряют/ускорено путем облучения высокоэнергетическим актиничным излучением.

30. Уплотнительная масса по п. 24, или/и отвержденная или/и полученная способом по одному из пп. 1-11, отличающаяся тем, что время ее отверждения до отлипа согласно
30 DIN 65262-1 составляет от 0,05 до 5 минут после начала облучения высокоэнергетическим актиничным излучением.

31. Уплотнительная масса по п. 24, или/и отвержденная или/и полученная способом по одному из пп. 1-11, отличающаяся тем, что по истечении промежутка времени после начала ее облучения высокоэнергетическим актиничным излучением, составляющего
35 от 5 до 600 минут, она обладает твердостью по Шору А по меньшей мере 10, а через две недели после начала облучения высокоэнергетическим актиничным излучением ее твердость по Шору А составляет от 30 до 60.

32. Уплотнительная масса по п. 24, или/и отвержденная или/и полученная способом по одному из пп. 1-11, отличающаяся тем, что после полного отверждения она обладают
40 следующими свойствами:

отсутствием трещин или других дефектов уплотнительной массы, которые появляются при определении низкотемпературной гибкости путем сгибания на угол 30° при температуре -55±2°C,

- 45 прочностью при растяжении в диапазоне от 0,5 до 2,8 МПа после выдержки в топливе в течение 168 часов при 60°C и в течение 300 часов при 100°C или/и после выдержки в воде в течение 1000 часов при 35°C,

разрывным удлинением в диапазоне от 100 до 800% после выдержки в топливе в течение 168 часов при 60°C и в течение 300 часов при 100°C и после выдержки в воде в

течение 1000 часов при 35°C, или/и

плотностью в диапазоне от 1,00 до 1,45 г/см³.

33. Уплотнительная масса по п. 24, или/и отвержденная или/и полученная способом по одному из пп. 1-11, отличающаяся тем, что после полного отверждения она обладает

прочностью при растяжении в диапазоне от 0,5 до 3 МПа,
разрывным удлинением в диапазоне от 100 до 900% или/и
сопротивлением отслаиванию в диапазоне от 50 до 300 Н/25 мм.

34. Неотвержденная основная масса А на основе серосодержащих полимеров для получения уплотнительной массы, отличающаяся тем, что она содержит базовый полимер с концевыми меркаптогруппами на основе простого полиэфира, полииоэфира, полисульфида, их сополимеров или/и их смесей, а также фотоинициатор, причем основная масса А свободна от соединений/полимеров, основанных на (мет)акрилате, и причем фотоинициатор активируют при воздействии высокоэнергетического

актиничного излучения с целью высвобождения из него аминорадикала, образующего третичное аминосоединение в качестве катализатора, катализирующего реакцию между базовым полимером с концевыми меркаптогруппами и основанным на изоцианате отвердителем.

35. Неотвержденная основная масса А по п. 34, отличающиеся тем, что в качестве химической основы она содержит по меньшей мере один полисульфидный полимер с концевыми меркаптогруппами.

36. Неотвержденная основная масса А по п. 34, отличающаяся тем, что основная масса А, смесь В или/и уплотнительная масса содержат по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, включающей фотосенсибилизаторы, наполнители, легкие наполнители, тиксотропные добавки, пластификаторы, промоторы адгезии, противостарители, водопоглощающие добавки, огнезащитные средства, сшивающие агенты и органические растворители.

37. Неотвержденная основная масса А по п. 36, отличающаяся тем, что в качестве наполнителя она содержит гидратированный силикат магния, алюмосиликат, гидроксид алюминия или/и силикат кальция.

38. Неотвержденная основная масса А по п. 34, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере один фотоинициатор, который высвобождает или/и образует третичный амин, причем высвобожденный или/и образовавшийся амин катализирует отверждение посредством содержащего изоцианат отвердителя.

39. Неотвержденная основная масса А по п. 38, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере один фотоинициатор из группы α-аминокетонов.

40. Неотвержденная смесь В, подготовленная для отверждения «по требованию», отличающаяся тем, что

она является смесью неотвержденной основной массы А с содержащим изоцианат отвердителем,

используемый в качестве отвердителя изоцианат, содержащийся в смеси В, обладает средней функциональностью в интервале от 1,5 до 3,2, смесь В свободна от соединений/полимеров, основанных на (мет)акрилате,

смесь В содержит фотоинициатор, который активируют при воздействии высокоэнергетического актиничного излучения и который высвобождает аминорадикал, который после образования аминосоединения действует как катализатор отверждения,

и смесь В после воздействия высокоэнергетического актиничного излучения,

высвобождения аминорадикала и образования аминосоединения отверждается в температурном интервале от +5 до +60°C.

41. Неотвержденная смесь В по п. 40, отличающаяся тем, что в качестве химической основы она содержит по меньшей мере один полисульфидный полимер с концевыми меркаптогруппами.

42. Неотвержденная смесь В по п. 40, отличающаяся тем, что основная масса А, смесь В или/и уплотнительная масса содержат по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, включающей фотосенсибилизаторы, наполнители, легкие наполнители, тиксотропные добавки, пластификаторы, промоторы адгезии, противостарители, водопоглощающие добавки, огнезащитные средства, сшивающие агенты и органические растворители.

43. Неотвержденная смесь В по п. 42, отличающаяся тем, что в качестве наполнителя она содержит гидратированный силикат магния, алюмосиликат, гидроксид алюминия или/и силикат кальция.

44. Неотвержденная смесь В по п. 40, отличающаяся тем, что она обладает временем пригодности для переработки согласно DIN 65262-1, составляющим от 0,5 до 12 часов.

45. Неотвержденная смесь В по п. 40, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере один фотоинициатор, который высвобождает или/и образует третичный амин, причем высвобожденный или/и образовавшийся амин катализирует отверждение посредством содержащего изоцианат отвердителя.

46. Неотвержденная смесь В по п. 45, отличающиеся тем, что она содержит по меньшей мере один фотоинициатор из группы α -аминокетонов.

47. Неотвержденная смесь В по п. 40, или/и отвержденная или/и полученная способом по одному из пп. 1-11, отличающаяся тем, что отверждение неотвержденной смеси В инициируют/инициировано или/и ускоряют/ускорено путем облучения высокоэнергетическим актиничным излучением.

48. Летательный аппарат, который содержит элементы, покрытые или/и герметизированные системой уплотнительных масс или/и уплотнительной массой по одному из пп. 12-33 или/и способом по одному из пп. 1-11.

49. Применение системы уплотнительных масс, неотвержденной основной массы А, неотвержденной смеси В или/и уплотнительной массы по одному из пп. 12-47 или/и отвержденных или/и полученных по одному из пп. 1-11, для монтажа и ремонта воздушных транспортных средств и космических аппаратов, автомобилей и рельсовых транспортных средств, в судостроении, приборостроении, машиностроении и строительстве, а также в качестве литьевой смолы или для производства литьевых смол, используемых в электротехнике и электронике.

50. Применение способа по одному из пп. 1-11 в транспортной промышленности, например в автомобилестроении, производстве рельсовых транспортных средств, судостроении, производстве воздушных транспортных средств и космических аппаратов, приборостроении, машиностроении и строительстве, или для изготовления мебели.