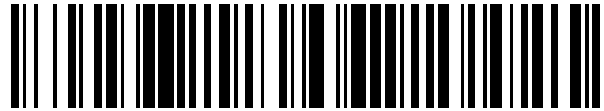


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 968**

51 Int. Cl.:

C08G 59/42 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2010 E 10723411 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2414425**

54 Título: **Material de carga de núcleo a base de resina epoxídica que desarrolla bajo calor exotérmico**

30 Prioridad:

30.03.2009 GB 0905362

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

08.07.2014

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)**

**3M Center Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

ELGIMIABI, SOHAIB

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 473 968 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material de carga de núcleo a base de resina epoxídica que desarrolla bajo calor exotérmico

Campo

- 5 En general, esta descripción se refiere a composiciones de carga curables y curadas a base de resina epoxídica de un componente. Las composiciones son adecuadas en particular como material de carga para estructuras de nido de abeja, en particular las usadas en aeronaves, embarcaciones y automóviles. Las composiciones de carga curables presentan resistencia al fuego mejorada y desarrollan solamente poco calor exotérmico durante el curado. Las composiciones curadas muestran una buena resistencia a la compresión también a temperatura elevadas.

Técnica anterior

- 10 Los vehículos de transporte, tales como automóviles, embarcaciones y aeronaves, se preparan cada vez más usando materiales de poco peso para reducir el consumo de combustible. Para conseguir este fin se emplean estructuras de nido de abeja para reemplazar estructuras sólidas con más y más frecuencia. El tamaño de las celdas vacías en una estructura de nido de abeja influye en las propiedades mecánicas de la estructura. Cuanto mayor el tamaño mayor la reducción de peso pero mayor puede ser la pérdida de resistencia mecánica. Las celdas vacías en
15 estructuras de nido de abeja pueden oscilar típicamente de 5 mm hasta 10 cm en al menos una o las tres dimensiones. Se desea emplear estructuras de nido de abeja con celdas vacías más grandes y encontrar soluciones para contrarrestar la potencial pérdida de resistencia mecánica. Una propuesta es rellenar parcialmente o completamente algunas o todas las celdas vacías de la estructura de nido de abeja con materiales de carga. Las composiciones a base de resina epoxídica se pueden usar para este fin.

- 20 En la Patente de EE.UU. N° 6.635.202 para Bugg y Hayes, se describe un polvo espumante de manera térmica que se puede usar como carga en paneles nido de abeja. El polvo espumante de manera térmica contiene Araldite GY260 (una resina epoxídica de bisfenol A), diciandiamida, clorotolurón, 3,3'-dimetil-4,4-diamin-diciclohexilmetano, Expancel 551 DU (microesferas no expandidas) y Cabosil TS720. El precursor pulverulento se obtiene por la mezcla de los compuestos de partida a temperaturas por debajo de la temperatura de comienzo del compuesto epoxídico y
25 por debajo de la temperatura donde tiene lugar la expansión de las microesferas termoplásticas no expandidas. Con los polvos se rellena una estructura de nido de abeja y se calienta expandiéndose, formando espuma y curándose de ese modo el polvo. Los polvos de US'202 no se pueden usar fácilmente en geometrías de unión vertical, que limita su aplicabilidad.

- 30 Por otra parte, cuando se usan resinas epoxídicas curables como cargas del núcleo la reacción de curado es típicamente exotérmica. En general, esto no es un problema en aplicaciones clásicas de formulaciones de resinas epoxídicas curables, donde las resinas epoxídicas se usan para unir componentes. En dichas aplicaciones se aplican típicamente composiciones de resinas epoxídicas curables como capas delgadas entre los sustratos que se tienen que juntar y unir. Sin embargo, la reacción exotérmica puede llegar a ser apreciable cuando se curan capas gruesas de resinas epoxídicas, como puede ser el caso cuando se usan resinas epoxídicas curables como
35 materiales de carga, por ejemplo, en estructuras de nido de abeja. Debido al tamaño comparativamente grande de las celdas, las composiciones de resinas epoxídicas puede que se tengan que aplicar en un espesor mayor que 30 o incluso mayor que 50 mm. El calor generado por la reacción de curado exotérmica de cantidades sustanciales de resinas epoxídicas puede dañar de manera térmica la composición de resina epoxídica y afectar a sus propiedades mecánicas. También puede afectar a la estructura de nido de abeja o a los componentes unidos a la estructura de
40 nido de abeja. Por lo tanto, hay una necesidad de proporcionar composiciones de resinas epoxídicas curables que desarrollen poco calor exotérmico durante la reacción de curado.

En la solicitud de patente internacional WO 2006/071820 se describe una composición de carga de base epoxídica. La patente internacional WO 2006/071820 enseña a evitar endurecedores a base de aminas para superar la generación exotérmica de calor en el curado de la composición epoxídica.

- 45 Además de superar el problema de generación de calor, también se desean composiciones de carga curables que se puedan curar para proporcionar composiciones con buena resistencia a la compresión no sólo a temperatura ambiente sino también a temperatura elevadas, tales como por ejemplo 135°C o incluso a 150°C.

Además, las composiciones de carga curables son deseablemente pastas que se pueden extruir para permitir la aplicación fácil a estructuras de nido de abeja.

- 50 Finalmente, se desea que las composiciones de carga curables presenten además de las propiedades mencionadas anteriormente una buena vida útil a temperatura ambiente.

Sumario

En lo que sigue se proporciona una composición curable que comprende:

- (i) al menos una resina epoxídica que comprende al menos un resto aromático o un resto cíclico derivable por

hidrogenación de un resto aromático y en la que la resina epoxídica no contiene un resto amina aromática,

(ii) un sistema endurecedor epoxídico que comprende:

(a) un anhídrido de ácido carboxílico,

5 (b) una primera amina con un punto de fusión de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C y que contiene al menos un grupo amina primaria y

(c) una segunda amina con un punto de fusión de desde aproximadamente 50°C a aproximadamente 180°C y con al menos un grupo amina primaria, en la que la primera y segunda amina se seleccionan de manera que presenten una diferencia en puntos de fusión de al menos 10°C y en la que la primera y segunda amina están contenidas en cantidades minoritarias en peso cuando se compara con el anhídrido de ácido carboxílico;

10 (iii) una carga capaz de reducir la densidad de la composición curable.

También se proporciona una composición curada que comprende:

(i) el producto de reacción de una resina epoxídica y un sistema endurecedor epoxídico, donde la resina epoxídica comprende al menos un resto aromático o un resto cíclico derivable por hidrogenación de un resto aromático y en la que la resina epoxídica no contiene un resto amina aromática y en la que el sistema endurecedor epoxídico comprende:

15

(a) un anhídrido de ácido carboxílico,

(b) una primera amina con un punto de fusión de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C y que contiene al menos un grupo amina primaria y

20 (c) una segunda amina con un punto de fusión de desde aproximadamente 50°C a aproximadamente 180°C y con al menos un grupo amina primaria, en la que la primera y segunda amina se seleccionan de manera que presenten una diferencia de puntos de fusión de al menos 10°C y en la que la primera y segunda amina están contenidas en cantidades minoritarias en peso cuando se compara con el anhídrido de ácido carboxílico

y en la que la composición comprende además:

(ii) una carga capaz de reducir la densidad de la composición curable y, opcionalmente,

25 (iii) un sistema retardante de llama que incluye una mezcla de:

(a) al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende hidróxidos de metal alcalino-térreo e hidróxidos del grupo del aluminio y

(b) al menos un material que contiene fósforo.

30 En un aspecto más se proporciona un procedimiento para rellenar celdas de una estructura de nido de abeja que comprende aplicar una composición curable como anteriormente a la estructura de nido de abeja y curar la composición.

En otro aspecto más se proporciona el uso de la composición curable descrita anteriormente para rellenar celdas de una estructura de nido de abeja.

Descripción detallada

35 Antes de que se explique cualquiera de las realizaciones de esta descripción con detalle, se tiene que entender que la descripción no está limitada en su aplicación a los detalles de construcción y la disposición de los componentes explicada en la siguiente descripción. La invención es capaz de otras realizaciones y se puede poner en práctica o se puede realizar de diversas maneras. También, se tiene que entender que la fraseología y terminología usadas en la presente memoria es para el fin de descripción y no se debería considerar como limitante. Al contrario del uso de

40 "que consiste", el uso de "incluyendo," "que contiene", "que comprende" o "que tiene" y variaciones de los mismos significa que incluyen los artículos enumerados después y equivalentes de los mismos así como artículos adicionales. El uso de "un" o "uno" significa que incluye "uno o más". Cualquier intervalo numérico referido en la presente memoria se destina a incluir todos los valores desde el valor inferior al valor superior de ese intervalo. Por ejemplo, se desea que un intervalo de concentración de desde 1% a 50% sea una abreviatura y describa

45 expresamente los valores entre el 1% y 50%, tales como, por ejemplo, 2%, 40%, 10%, 30%, 1,5 %, 3,9 %, etc.

Los términos "sólido" y "líquido" se refieren a condiciones ambientales (23°C, 100 kPa (1 bar)).

Los tamaños medios de partícula como se refieren en la presente memoria son promedios numéricos. En el caso de partículas que son sólo sustancialmente esféricas el tamaño de partícula se determina por adición de la longitud de los dos ejes principales (los ortogonales mayores) de la partícula y dividiéndola por dos. "Sustancialmente esférica"

significa que se puede desviar uno o todos los ejes principales (ejes x, y o z) de la longitud requerida para formar una esfera perfecta por hasta 50%, preferiblemente hasta 25%.

5 Las composiciones curables proporcionadas en la presente memoria, preferiblemente, son pastas que se pueden extruir. Como se usó anteriormente y se usa a continuación, el término "pasta que se puede extruir" se refiere a composiciones que presentan una velocidad de extrusión inicial medida como se describe en la sección ensayo a continuación que es al menos 50 g/min. Más preferiblemente, la velocidad de extrusión inicial es de 50 g/min hasta 300 g/min.

Las composiciones curables y curadas comprenden:

al menos un compuesto epoxídico orgánico,

10 un sistema endurecedor epoxídico que comprende:

- (a) un anhídrido de ácido carboxílico,
- (b) una primera amina como se describe más adelante,
- (c) una segunda amina como se describe más adelante

y una carga.

15 Para preparar el retardante de llama de la composición, las composiciones pueden incluir además un sistema retardante de llama que incluye una mezcla de:

- (a) al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende hidróxidos de metal alcalino-térreo e hidróxidos del grupo del aluminio y
- (b) al menos un material que contiene fósforo.

20 Epóxidos orgánicos:

Los epóxidos orgánicos como se usa en la presente memoria son resinas epoxídicas. Las resinas epoxídicas son compuestos orgánicos poliméricos que tienen uno o más anillos oxirano polimerizables por una reacción de abertura del anillo. Las funcionalidades epoxi permiten que la resina experimente reacciones de reticulación. Dichos materiales, extensamente denominados epóxidos, pueden ser cicloalifáticos o aromáticos, que significa que 25 presentan una o más unidades que son cicloalifáticas o aromáticas. Los materiales útiles presentan en general al menos dos grupos epoxi polimerizables por molécula y, más preferiblemente, de dos a cuatro grupos epoxídicos polimerizables por molécula. Típicamente, las resinas epoxídicas pueden tener una funcionalidad epoxi promedio de al menos 1, mayor que uno, o de al menos 2, o de aproximadamente 1 a 4.

30 La resina epoxídica está preferiblemente exenta o esencialmente exenta de restos amina aromática. El término "esencialmente exenta" como se usa en la presente memoria significa que pueden estar presentes cantidades traza, por ejemplo, debido a impurezas presentes en los materiales de partida o como resultado del procedimiento de producción. Dichas cantidades traza incluyen menos de 10.000 ppm, preferiblemente menos de 5.000 ppm, basado en la cantidad total de la composición.

35 Típicamente pero no exclusivamente, las resinas epoxídicas contienen unidades repetidas procedentes de monómeros con una funcionalidad epoxi como se describió anteriormente pero las resinas epoxídicas también pueden incluir, por ejemplo, polímeros a base de silicona que contienen grupos epoxi o partículas poliméricas orgánicas recubiertas con o modificadas con grupos epoxi o partículas recubiertas con, dispersadas en o modificadas con polímeros que contienen grupos epoxi.

40 También se pueden usar mezclas de diversas resinas epoxídicas en las composiciones de la invención. Las resinas epoxídicas se pueden seleccionar del grupo que consiste en: óxidos de alquileo, óxidos de alqueno, ésteres glicídicos, glicidil éteres, epoxi-novolacas, copolímeros de ésteres de ácido acrílico de glicidol y compuestos vinílicos copolimerizables, poliuretano poliepóxidos y mezclas de los mismos.

45 Preferiblemente, las resinas epoxídicas contienen restos del tipo glicidil, diglicidil o poliglicidil éter. Dichas resinas epoxídicas se pueden obtener, por ejemplo, por la reacción de una funcionalidad hidroxilo (por ejemplo, pero no limitado a, fenoles dihidricos o polihidricos o alcoholes alifáticos incluyendo polioles) con una funcionalidad epoclorhidrina. Como se refiere en la presente memoria, fenoles dihidricos son fenoles que contienen al menos dos grupos hidroxilo unidos al anillo aromático (también referido como grupos hidroxilo "aromáticos") de un fenol – o en caso de polifenoles al menos dos grupos hidroxilo están unidos a un anillo aromático. Esto significa que los grupos hidroxilo pueden estar unidos al mismo anillo del polifenol o a diferentes anillos cada uno del polifenol. Por lo tanto, el término 50 "fenoles dihidricos" no está limitado a fenoles o polifenoles que contienen dos grupos hidroxilo "aromáticos" pero también incluyen fenoles polihidricos, es decir, compuestos que tienen más de dos grupos hidroxilo "aromáticos". Ejemplos de fenoles dihidricos útiles incluyen: resorcinol, catecol, hidroquinona y polifenoles incluyendo p,p'-

dihidroxidibencilo, p,p'-dihidroxfenilsulfona, p,p'-dihidroxbenzofenona, 2,2'-dihidroxfenilsulfona, p,p'-dihidroxbenzofenona, 2,2-dihidroxi-1,1-dinaftilmetano y los isómeros -2,2', -2,3', -2,4', -3,3', -3,4' y -4,4' de dihidroxdifenilmetano, dihidroxdifenildimetilmetano, dihidroxdifeniletilmetilmetano, dihidroxdifenilmetilpropilmetano, dihidroxdifeniletilfenilmetano, dihidroxdifenilpropilfenilmetano, dihidroxdifenilbutilfenilmetano, dihidroxdifeniltoliletano, dihidroxdifeniltolilmetilmetano, dihidroxdifenildiciclohexilmetano y dihidroxdifenilciclohexano.

Las resinas epoxídicas preferidas incluyen resinas epoxídicas que contienen o que consisten en: glicidil éteres o poliglicidil éteres de fenoles monohídricos, dihídricos o polihídricos, tales como por ejemplo, pero no limitado a, bisfenol A, bisfenol F, incluyendo polímeros que comprenden unidades repetidas de estos fenoles. Las resinas epoxídicas preferidas incluyen epoxi-novolacas. Las epoxi-novolacas son el producto de reacción de un agente de introducción de grupos epoxi, tales como por ejemplo epiclorhidrina, con un producto de condensación de un fenol mono-, di o polihídrico (que puede estar alquil-sustituido (por ej., cresol) o no sustituido) y un aldehído, tal como por ejemplo, formaldehído. Las epoxi-novolacas típicas son polímeros que contienen grupos glicidil éter y que comprenden además unidades repetidas procedentes de bisfenol F u otro producto de reacción de un fenol con un aldehído. El fenol puede ser monohídrico, dihídrico o trihídrico y puede ser no sustituido o alquil-sustituido.

En vez de, o además de, las resinas epoxídicas aromáticas descritas anteriormente también se pueden usar sus derivados totalmente o parcialmente hidrogenados (es decir, los correspondientes compuestos cicloalifáticos).

Las resinas epoxídicas pueden ser líquidas a temperatura ambiente o sólidas. Típicamente las resinas epoxídicas pueden tener una viscosidad de desde aproximadamente 400 mPa.s a 20°C a aproximadamente 40.000 mPa.s a 50°C. Preferiblemente, la resina presenta una viscosidad de al menos 8.000 mPa s a 20°C hasta 5.000 mPa s a 50°C.

La resina epoxídica preferiblemente no contiene una funcionalidad $-NH_2$ o $-NH_3^+$. Más preferiblemente, la resina epoxídica preferiblemente no contiene un resto amina aromática, tal como por ejemplo una unidad procedente de un aminofenol.

Ejemplos de resinas epoxídicas comercialmente disponibles incluyen: diglicidil éter de bisfenol A (por ej., disponible con el nombre comercial EPON 828, EPON 830 o EPON 1001 de Hexion Speciality Chemicals GmbH, Rosbach, Alemania, o con el nombre comercial D.E.R-331 o D.E.R-332 de Dow Chemical Co.); diglicidil éter de bisfenol F (por ej., EPICLON 830 disponible en Dainippon Ink and Chemicals, Inc. o D.E.R.-354 de Dow Chemical Co, Schwalbach/Ts., Alemania); resinas de silicona que contienen funcionalidades diglicidil epoxi; resinas epoxídicas retardantes de llama (por ej., DER 580, una resina epoxídica de tipo bisfenol bromada disponible en Dow Chemical Co.); Otras resinas epoxídicas basadas en bisfenoles están comercialmente disponibles con los nombres comerciales EPIKOTE (Hexion Speciality Chemicals, Rosbach, Alemania) o EPILOX (Leuna Epilox GmbH, Leuna, Alemania). Las epoxi-novolacas están disponibles con el nombre comercial D.E.N. de Dow Chemical Co, Schwalbach/Ts., Alemania, tal como por ejemplo D.E.N 431 (una resina novolaca con una funcionalidad epoxi promedio de 2,8 y una viscosidad de desde 1.100 a 1.700 mPa s a 51,7°C), D.E.N. 425 una resina novolaca con una funcionalidad epoxi promedio de 2,5 y una viscosidad de desde 9.500 a 12.500 mPa s a 25°C, D.E.N. 438 una resina novolaca con una funcionalidad epoxi promedio de 3,6 y una viscosidad de desde 3.100 a 4.000 mPa s a 51,7°C.

Típicamente, las composiciones proporcionadas en la presente memoria comprenden 10 a 70 por ciento en peso, preferiblemente de 15 a 60 por ciento en peso, más preferiblemente de 15 a 55 por ciento en peso y especialmente preferiblemente de 15 a 50 por ciento en peso de una o más resinas epoxídicas.

Sistema endurecedor epoxídico:

Las composiciones contienen además un sistema de endurecedores epoxídicos. Los endurecedores epoxídicos son compuestos que reaccionan con el anillo de oxirano del epóxido para producir reticulación. Los endurecedores epoxídicos son conocidos en la técnica también como agentes de curado y aceleradores. En la técnica, el término "agente de curado" con frecuencia indica un endurecedor epoxídico que se usa predominantemente para realizar el agente de reticulación, es decir, está presente en el sistema de endurecimiento como el principal componente (es decir, en mayores cantidades). El término "agente acelerante" se ha usado en la técnica para compuestos que también pueden reticular epóxidos pero que están presentes en menores cantidades que los agentes de curado, de manera que la red de reticulación contiene predominantemente unidades procedentes del agente de curado cuando se compara con unidades procedentes del agente acelerante. Los aceleradores típicos conocidos en la técnica incluyen complejos de trifluoruro de boro o tricloruro y amina, imidazoles, derivados de imidazol, compuestos de tipo imidazol y similares. Los ejemplos específicos incluyen, por ejemplo, 2-(2-(2-metilimidazolil)-etil)-4,6-diamino-s-triazina.

En la presente memoria descriptiva, no se hace diferenciación entre endurecedores y aceleradores.

Las composiciones curables según la invención incluyen los siguientes endurecedores epoxídicos: uno o más anhídridos de ácido carboxílico, una primera amina y una segunda amina, en las que la primera amina es una amina con un punto de fusión de desde aproximadamente 30°C hasta 180°C y la segunda amina es una amina con un punto de fusión de desde aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 190°C. Preferiblemente, la primera y segunda amina se elige de manera que presenten una diferencia de puntos de fusión de al menos 10°C. Los

anhídridos, las primeras aminas y las segundas aminas son todas capaces de reaccionar con los grupos epóxido de la resina mediante una reacción de reticulación. Los componentes individuales del sistema endurecedor epoxídico se describen con mayor detalle a continuación.

Anhídridos:

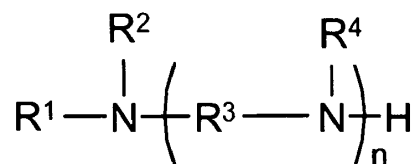
- 5 Los anhídridos de ácido carboxílico son endurecedores conocidos en el campo de composiciones curables a base de resina epoxídica. Los anhídridos de ácido carboxílico típicos incluyen, pero no se limitan a, anhídridos de ácido ftálico, tales como, por ejemplo, anhídridos de ácido tetrahidroxiftálico o anhídridos de ácido norbornenoftálico.

10 Las cantidades de anhídridos a resina epoxídica se eligen de manera que presenten aproximadamente pesos equivalentes iguales, es decir las cantidades molares de grupos anhídrido reactivos a grupos epoxi reactivos es aproximadamente 1 : 1 o de 0,8: 1 a aproximadamente 1: 0,8.

Primeras aminas:

15 Las primeras aminas usadas en el sistema endurecedor epoxídico son aminas con un punto de fusión de desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 90°C, más preferiblemente de aproximadamente 60°C a aproximadamente 80°C. Las primeras aminas son preferiblemente aminas alifáticas, que significa que no contienen un resto aromático. Las primeras aminas contienen preferiblemente al menos un resto amina primaria (es decir, un resto -NH₂). Las primeras aminas pueden ser lineales o ramificadas, cíclicas o acíclicas.

Las primeras aminas pueden ser aminas lineales o ramificadas de la estructura general:



20 en la que:

los restos R¹, R² y R⁴, independientemente entre sí, pueden representar hidrógeno o un hidrocarburo (tal como un alquilo) o un alcoxi o un resto polioxialquilo. R³ representa un hidrocarburo, un alquil éter o un resto poliéter alquilo. Más preferiblemente, R³ es un resto poliéteralquilo. Preferiblemente, los restos R¹, R² y R⁴ se eligen de manera que la amina contenga al menos uno o dos grupos amina primaria;

25 n representa un número entero.

Las poliéter aminas adecuadas incluyen las que pueden ser procedentes de poli(óxido de propileno) o poli(óxido de etileno).

30 Los restos y números enteros se eligen de manera que la amina presente un punto de fusión dentro del intervalo como se describió anteriormente. Las primeras aminas como se describió anteriormente están comercialmente disponibles, por ejemplo, dentro de la serie JEFFAMINE de Huntsman Chemicals o dentro de la serie ANCAMINE de Airproducts.

Segundas aminas:

35 Las segundas aminas son aminas con un punto de fusión de desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 180°C, preferiblemente de aproximadamente 70°C a menos de aproximadamente 150°C, más preferiblemente de aproximadamente más de 80°C a menos de aproximadamente 129°C. Las segundas aminas pueden ser del mismo o diferente tipo químico que las primeras aminas. Preferiblemente, las segundas aminas son alifáticas, más preferiblemente, cicloalifáticas (que significa que contienen restos alifáticos o cicloalifáticos pero no contienen restos aromáticos). Las aminas cicloalifáticas como se usa en la presente memoria significa que la amina contiene uno o más de un resto cicloalifático. Las aminas cicloalifáticas son preferiblemente aminas primarias y contienen al menos un grupo amina primaria. Ejemplos típicos de aminas cicloalifáticas incluyen aminas primarias que contienen una o dos o más de dos restos cíclicos (tal como, por ejemplo, restos ciclohexilo, cicloheptilo o ciclopentilo o combinaciones de los mismos).

45 Las composiciones como se proporcionan en la presente memoria pueden comprender típicamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en peso basado en el peso del composición total de endurecedores. Típicamente, las segundas aminas se usan en cantidad igual o en exceso con respecto a las primeras aminas. Típicamente, las primeras y segundas aminas se usan en cantidades minoritarias comparado con los anhídridos, tal como por ejemplo de 0,5 a 20% o de 1 a 12% en peso basado en la cantidad total de anhídridos usados en el sistema de endurecimiento o basado en la cantidad total de endurecedores usada en la composición. La primera y segunda amina se elige de manera que presenten una diferencia de puntos de fusión de al menos 10°C.

El sistema de curado se selecciona preferiblemente de manera que el precursor se pueda curar sometándolo a una temperatura entre 120°C y 180°C.

5 Los autores encontraron que se puede obtener un buen equilibrio entre propiedades del procedimiento (por ej., preferiblemente consistencia de tipo pasta), resistencia mecánica a temperaturas ambiente y elevadas, cuando se mide como resistencia a la compresión a 23° y 135°C, bajo calor exotérmico liberado en el curado y vida útil prolongada a temperatura ambiente cuando se mide por la velocidad de extrusión después de 5 días mediante la resina epoxídica y el sistema endurecedor descrito anteriormente. Reemplazar uno o más de estos ingredientes podía influir en las propiedades descritas anteriormente de manera significativa.

10 Para hacer las composiciones anteriores más retardantes de llama, las composiciones pueden comprender además un sistema retardante de llama como se describe más adelante.

Para hacer las composiciones anteriores más ligeras en peso, las composiciones pueden comprender además un material de carga como se describe más adelante.

Carga:

15 Las composiciones pueden comprender además una carga capaz de reducir la densidad de la composición. Capaz de reducir la densidad de la composición como se usa en la presente memoria significa que la carga tiene una densidad menor que la composición sin la carga. Típicamente, las composiciones pueden comprender 15 a 60 por ciento en peso de dicha carga. Las cargas capaces de reducir la densidad del precursor incluyen cargas inorgánicas de baja densidad, (es decir, cargas con una densidad de entre 0,1 y 0,5 g/cm³), cargas orgánicas de baja densidad (es decir, cargas con una densidad de entre 0,01 y 0,30 g/cm³) pero se prefieren cargas inorgánicas de baja densidad sobre cargas orgánicas debido a que las últimas tienden a influir de manera negativa en la resistencia a la compresión. Se puede usar una combinación de cargas orgánicas e inorgánicas pero las cargas de baja densidad inorgánicas se usan preferiblemente en exceso sobre las cargas orgánicas.

20 Las cargas inorgánicas de baja densidad se seleccionan preferiblemente de partículas inorgánicas, microesferas inorgánicas y en particular microesferas inorgánicas huecas. Las microesferas se pueden seleccionar de una variedad de materiales incluyendo como ejemplo vidrio, sílice, cerámica (incluyendo procedentes de sol-gel) o circonia.

25 Las cargas se seleccionan preferiblemente a fin de que permitan una densidad ventajosa de la composición curada sin sacrificar su resistencia a la compresión. Las microesferas inorgánicas huecas presentan una densidad menor que 0,5 g/cm³, más preferiblemente de entre 0,12 y 0,42 g/cm³. Las cargas pueden tener un tamaño de partícula promedio típicamente menor que 500 μm o entre 10 y 100 μm. Las microesferas inorgánicas huecas preferidas incluyen microesferas de vidrio que están comercialmente disponibles, por ejemplo, de 3M Company con el nombre comercial Glass bubbles D32 o Scotchlite D32/4500.

30 Las cargas de microesferas huecas, orgánicas, no expandidas, están disponibles, por ejemplo, en Akzo Nobel con el nombre comercial "Expancel(R)". Las microesferas huecas, orgánicas, no expandidas, también se refieren a veces como microglobos orgánicos que se pueden expandir que también están disponibles, por ejemplo, en Lehmann and Voss, Hamburg, Alemania con el nombre comercial Micropearl. Las microesferas huecas, orgánicas, pre-expandidas, están comercialmente disponibles, por ejemplo, de Lehmann & Voss, Hamburg, Alemania con el nombre comercial Dualite.

35 La concentración y la naturaleza de las cargas usadas en las composiciones curables se selecciona preferiblemente de manera que la densidad de la composición curada sea menor que 1 g/cm³, más preferiblemente menor que 0,9 g/cm³ y lo más preferiblemente entre 0,5 y 0,8 g/cm³.

Sistema retardante de llama:

40 Las composiciones precursoras y curadas de la presente invención pueden comprender además un sistema retardante de llama que incluya una mezcla de: (1) al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende hidróxidos de metal alcalino-térreo e hidróxidos del grupo del aluminio y (2) al menos un material que contiene fósforo. Las composiciones precursoras y curadas comprenden típicamente el sistema retardante de llama de (1) y (2) anteriormente de 5 a 50 por ciento en peso y preferiblemente de 10 a 50 por ciento en peso basado en la composición total.

45 Los compuestos del grupo (1) que comprenden hidróxidos de metal alcalino-térreo e hidróxidos del grupo del aluminio con frecuencia se refieren como supresores del humo. Los compuestos especialmente preferidos incluyen trihidrato de aluminio (= óxido de aluminio trihidratado, también referido a veces como hidróxido de aluminio) e hidróxido de magnesio.

50 El material (2) que contiene fósforo se puede seleccionar de un grupo que comprende, por ejemplo, fósforo rojo elemental, fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina y fosfinatos inorgánicos tales como, por ejemplo, fosfinatos de aluminio. Se prefieren fósforo rojo elemental y fosfinatos inorgánicos. El sistema

retardante de llama también puede incluir un material que contiene boro opcional, tal como los seleccionados del grupo que consiste en metaboratos de bario, metaboratos de calcio, metaboratos de cinc y mezclas de los mismos. Estos materiales pueden proporcionar hasta 25 por ciento en peso con respecto a la masa del precursor.

5 La composición de la presente invención puede comprender ingredientes adicionales, adyuvantes, que se pueden usar para regular además propiedades reológicas o propiedades mecánicas, adaptar el aspecto visual de las composiciones o pueden ayudar a evitar la degradación prematura de las composiciones. Estos materiales adicionales incluyen, por ejemplo, cargas distintas de las descritas anteriormente, agentes tixotrópicos, diluyentes reactivos, pigmentos, antioxidantes, activadores de la adhesión y similares.

10 Se pueden añadir diluyentes reactivos y agentes tixotrópicos para controlar las características de flujo de la composición de adhesivo.

Los agentes tixotrópicos son típicamente materiales en forma de partículas que tienen tamaños de partícula menores que 50 nm. Los agentes tixotrópicos preferidos incluyen sílice de combustión. Los agentes tixotrópicos están comercialmente disponibles con el nombre comercial Cab-O-Sil de Cabot, Schwalbach im Taunus, Alemania, o Aerosil de Degussa Evonik GmbH, Frankfurt, Alemania.

15 Los diluyentes reactivos son típicamente moléculas que contienen epoxi monoméricas. Preferiblemente, presentan una cadena principal cíclica saturada o insaturada. Las porciones de éter terminales, reactivas, preferidas, incluyen glicidil éter. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen el diglicidil éter de resorcinol, diglicidil éter de ciclohexano dimetanol, diglicidil éter de neopentilglicol, triglicidil éter de trimetilopropano.

20 Materiales adicionales incluyen agentes humectantes, que se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en: titanatos, silanos, circonatos, zircoaluminatos, éster(s) fosfórico(s) y mezclas de los mismos. El agente humectante mejora la aptitud para ser mezclada y la procesabilidad de la composición y también puede mejorar las características de manipulación de la composición. Un agente humectante especialmente útil está comercialmente disponible como Coatex DO-UP6L de Coatex, Genay, Francia. La concentración del componente de agente humectante que comprende uno o más agentes humectantes es típicamente menor que 6 por ciento en peso y más
25 preferiblemente no más que 5 por ciento en peso.

Los pigmentos pueden incluir pigmentos inorgánicos u orgánicos incluyendo óxido férrico, polvo de ladrillo, negro de carbón, óxido de titanio y similares.

30 Las composiciones pueden comprender además agentes de endurecimiento. Los agentes de endurecimiento son polímeros, distintos de las resinas epoxídicas, capaces de amentar la tenacidad de las resinas epoxídicas curadas cuando se compara con la misma composición que no los contiene (la diferencia en cantidad en dichos estudios de comparación se hace mediante la resina epoxídica) y que se tratan de otro modo de manera idéntica. Los agentes de endurecimiento típicos incluyen, por ejemplo, polímeros núcleo-carcasa o cauchos de butadieno-nitrilo líquidos.

35 Las composiciones curables de la invención se pueden preparar fácilmente por una serie de técnicas. Por ejemplo, los diversos componentes se pueden añadir en condiciones ambientales a un recipiente de mezcla adecuado, tal como un mezclador Mogul. El recipiente se enfría preferiblemente para evitar la reacción de los componentes durante la preparación y para facilitar la eliminación de cualquier calor generado durante la fabricación. Preferiblemente, la composición curable (también referida en la presente memoria como "precursor") se mezcla a una temperatura menor que 35°C. Adicionalmente, se usan en general velocidades de mezcla lentas para ayudar a evitar acumulación de calor en el mezclador. La mezcla se continúa hasta que los componentes forman una mezcla
40 homogénea, después de cuyo tiempo se retira el precursor del mezclador.

45 Los precursores se pueden aplicar mediante equipo de aplicación convencional tal como extrusores o equipo que proporciona bombas. Los precursores de la presente invención son preferiblemente composiciones de un componente, es decir, ya comprenden el componente endurecedor cuando se compara con composición de dos componentes, donde los componentes endurecedores se mantienen separados de la resina epoxídica hasta su uso de las composiciones. Los precursores de un componente de la presente invención presentan preferiblemente un buen tiempo de vida útil a temperatura ambiente. Las composiciones de un componente contienen un sistema reactivo y se mantienen por lo tanto, preferiblemente a temperaturas bajas para almacenaje. Una buena vida útil a temperatura ambiente como se refiere en la presente memoria se puede determinar midiendo el tiempo (de la preparación de la composición o del tiempo en que alcanza la temperatura ambiente (20°C) después de que se haya
50 mantenido a -73°C) hasta que la composición se espesa de manera que se hace más difícil o imposible extruir. Es aceptable una velocidad de espesamiento lenta. Se considera que una composición presenta una buena vida útil a temperatura ambiente, si su velocidad de extrusión (cuando se mide según los métodos descritos a continuación) es mayor que 60 g/min después de almacenaje durante 5 días a temperatura ambiente. Las composiciones curables se pueden aplicar a diversos sustratos tales como, por ejemplo, metales (por ejemplo, Al, aleaciones de Al, titanio o
55 acero inoxidable) u otros sustratos que comprenden, por ejemplo, vidrio, boro, carbono, fibras Kevlar, epoxia, fenoles, ésteres de cianato y matrices de poliéster.

Las composiciones curables se pueden aplicar, por ejemplo, como un recubrimiento delgado pero se usan preferiblemente para la preparación de artículos voluminosos como, por ejemplo, paneles de nido de abeja rellenos

para la construcción de paneles de recubrimiento o paredes de material compuesto, usados en embarcaciones o aeronaves.

5 Las composiciones precursoras se curan con posterioridad, preferiblemente por curado térmico. Las condiciones de curado se pueden variar ampliamente dependiendo de la aplicación específica. La temperatura de curado se elige típicamente entre 80 y 180°C, preferiblemente a 175°C y el tiempo de curado típicamente asciende a entre 15 y 180 minutos, preferiblemente 2 horas. Preferiblemente, las composiciones se pueden curar a 175°C durante un tiempo de curado de 120 minutos. El curado se puede determinar ensayando en las composiciones las propiedades mecánicas descritas en la presente memoria.

10 Las composiciones con base epoxídica curables se pueden preparar para que presenten una buena procesabilidad y presenten tanto una viscosidad inicial ventajosa (evaluada, por ejemplo, en términos de velocidad de extrusión inicial) como un incremento bajo de viscosidad con el tiempo (evaluado, por ejemplo, en términos de velocidad de extrusión inicial y velocidades de extrusión después de 3 días o 5 días, respectivamente, como se describe en los métodos a continuación).

15 Las composiciones con base epoxídica, curables, se pueden preparar para que presenten baja exotermicidad en el curado (evaluado, por ejemplo, en términos de pico exotérmico máximo durante la reacción de curado según el método descrito a continuación). Se considera que las composiciones presentan una baja exotermicidad si su exotermicidad es menor que 60°C, preferiblemente menor que 55°C.

20 Las composiciones con base epoxídica que se pueden obtener por curado de las correspondientes composiciones de precursores curables se pueden preparar para que presenten propiedades mecánicas ventajosas evaluadas, por ejemplo, en términos de resistencia a la compresión. En particular las composiciones curadas presentan buena resistencia a la compresión a temperatura ambiente pero también a temperaturas elevadas.

Las composiciones precursoras contienen los ingredientes mencionados en tales cantidades que se consigan en el curado las propiedades químicas y mecánicas deseadas. Usando los ingredientes mencionados se pueden preparar las composiciones curables que tienen una o más o todas las propiedades siguientes:

25 a) composiciones curables con una velocidad de extrusión inicial medida como se describe en la sección método a continuación de entre desde 50 g/min a aproximadamente 300 g/min;

30 b) composiciones curables con una velocidad de extrusión inicial medida como se describe en la sección método a continuación después de 3 días de almacenaje a temperatura ambiente de desde aproximadamente 50 g/min hasta aproximadamente 200 g/min y después de 5 días de almacenaje a temperatura ambiente de desde aproximadamente 50 g/min y hasta 150 g/min;

c) composiciones curables con un pico exotérmico menor que 60°C medido como se describe en la sección método a continuación;

d) composiciones curables que cuando se curan presentan una resistencia a la compresión de al menos 25 MPa a 135°C.

35 e) composiciones curables que cuando se curan presentan una resistencia a la compresión de al menos 20 MPa a 150°C.

f) composiciones curables que cuando se curan presentan una resistencia a la compresión de al menos 60 MPa a 23°C.

40 g) composiciones curables que tienen las propiedades a) y b) o a), b) y c) o a), b), c) y d) o a), b), c), d) y e) o a), b), c), d), e), f) y g).

Además, las composiciones curables que contienen además el sistema retardante de llama como se describió anteriormente se pueden preparar para que presenten cuando se curan una longitud quemada menor que 200 mm, un tiempo después de la llama menor que 15 s, un goteo después de la llama menor que 5 s en un quemador Bunsen vertical a 12 s cuando se mide como se describe a continuación.

45 Además, las composiciones curables que contienen además el sistema retardante de llama como se describió anteriormente se pueden preparar para que presenten cuando se curan una longitud quemada menor que 150 mm, un tiempo después de la llama menor que 15 s, un goteo después de la llama menor que 3 s en un quemador Bunsen vertical a los 60 s cuando se mide según los métodos descritos a continuación.

50 Además, las composiciones curables que contienen además el sistema retardante de llama como se describió anteriormente se pueden preparar para que cuando se curen presenten una densidad óptica del humo cuando se mide según los métodos descritos a continuación menor que 200.

El precursor curable y las composiciones curadas de la presente invención son útiles, en particular, como carga o material de unión en aeronaves debido a que son materiales fácilmente aplicables, de peso ligero y resistentes al

fuego, que pueden resistir las fuerzas encontradas cuando se usan en la interfase de una zona presurizada y no presurizada.

Las composiciones curables son útiles en particular como carga para estructuras de nido de abeja debido a su baja exotermicidad y resistencia mecánica.

- 5 Una composición de precursor preferida, en particular, comprende aproximadamente 10 a 70% en peso del epóxido orgánico, aproximadamente 1 a 55% en peso del sistema endurecedor epoxídico, aproximadamente 5 a 50% en peso del sistema retardante de llama y aproximadamente 10 a 60% en peso de la carga capaz de reducir el peso de la composición, en la que los porcentajes en peso se basan en la cantidad total de la composición y la cantidad total de los porcentajes en peso proporciona 100%.
- 10 La invención se ilustra además mediante los ejemplos descritos a continuación. Previamente a eso se describirán algunos métodos de ensayo usados para caracterizar a los precursores y la composición con base epoxídica curada. A menos que se especifique de otro modo, los porcentajes son porcentajes en peso con respecto a la masa del precursor o la composición con base epoxídica curada, respectivamente. Anteriormente y a continuación, los porcentajes en masa de todos los componentes de un precursor o una composición curada, respectivamente,
- 15 ascienden en cada caso a 100 por cien en peso.

Velocidad de extrusión

- La procesabilidad del precursor de la composición con base epoxídica de baja densidad se evaluó a temperatura ambiente (23°C) extruyéndola por equipo clásico usando el siguiente procedimiento. Una pistola neumática para aplicación (disponible en SEMCO, East Kilbride, R.U.) estaba provista de un cartucho desechable de 150 ml y una
- 20 boquilla con una abertura de 6,35 mm. Se llenó el cartucho desechable con precursor y por aplicación de una presión de aire de 500 kPa (5 bar) se extruyó la composición epoxídica de baja densidad. Se determinó la velocidad de extrusión midiendo la cantidad extruida en 60 segundos.

Se hicieron mediciones inmediatamente después de que se preparara el precursor (velocidad de extrusión inicial). Cada precursor se evaluó 3 veces y los resultados se promediaron.

- 25 Se hicieron mediciones adicionales después de que se mantuviera el precursor 3 días (o 5 días, respectivamente) a una temperatura de 23 (± 2)°C y 50% de humedad relativa. Los resultados de ensayo proporcionados a continuación son promedios de tres mediciones.

Resistencia a la compresión

- Se fundieron 200 g del precursor en un molde revestido de liberación con las dimensiones de 12,5 mm (altura) x 12,5 mm (ancho) x 25 mm (longitud) y abriéndose en un lado principal. Se puso el molde en una estufa de aire forzado y se sometió a un programa de curado que comprendía dos ciclos de curado. Para el primer ciclo de curado la temperatura de la estufa se elevó de 23°C a 125°C usando una velocidad de calentamiento de 3°C/min. Después, se mantuvo la temperatura a 125°C durante 1 hora y después se enfrió la temperatura a 23°C durante un periodo de 45 minutos. Para el segundo ciclo de curado se elevó la temperatura de la estufa de 23°C a 175°C usando una
- 35 velocidad de calentamiento de 3°C/min. Después, se mantuvo la temperatura a 175°C durante 1 hora y después se enfrió la temperatura a 23°C durante un periodo de 45 minutos.

Se comprimieron todas las muestras de ensayo a lo largo de sus ejes de 25 mm a una velocidad de 0,5 mm/min usando un Modulómetro Zwick Modelo Z030 (Zwick GmbH & CO., Ulm, Alemania), provisto de capacidad de calentamiento.

- 40 Se midió la resistencia a la compresión a 23°C (temperatura ambiente), 80°C, 120°C y 135°C. Se acondicionaron las muestras de ensayo en el equipo calentado durante al menos 30 minutos antes de ensayo a 80°, 120°C y 135°C.

Se midieron tres muestras para cada composición epoxídica. Los resultados se promediaron y se registraron en MPa.

Densidad óptica del humo

- 45 Se preparó una lámina con un espesor de 3 - 5 mm vertiendo la composición en un molde tratado para liberación de aluminio y curándola en una estufa de aire forzado usando el mismo ciclo de curado de 23°C a 125°C como se describió previamente para el ensayo de resistencia a la compresión. Se cortaron después muestras con las dimensiones de 3 mm x 75 mm x 75 mm de esta lámina grande. La superficie de un lado se desgastó con papel de lija para asegurar que la resina expuesta era representativa de la composición total.

- 50 La cámara de densidad de humo de la NBS (NBS = Oficina Nacional de Normas, por sus siglas en inglés) se usó para medir la densidad del humo. Este método de ensayo se describe con detalle en JAR/FAR Parte 25, enmienda 25-66, Apéndice F, Parte V (JAR/FAR = Requisitos Conjuntos de Aviación/ Regulaciones Federales de Aviación); véase también Airbus Directive ABD 0031, "Fireworthiness Requirements, Pressurised Section of Fuselage", Edición D, Sept. 2.002, sección 5.4 "densidad del humo". Se puso una muestra de la composición de base epoxídica sobre

una llama de gas de dimensión específica. Se midió el humo generado en la cámara por transmisión de luz de un haz de luz vertical por el espacio de aire en la estufa.

Se ensayaron tres muestras de cada composición de base epoxídica y se promediaron los resultados.

Ensayo de combustión vertical

5 El ensayo de combustión vertical se realizó según Airbus Directive ABD 0031, Edición Septiembre 2.002. Se cortó en tres muestras de ensayo con una dimensión de 3 mm x 75 mm x 300 mm un panel de 3 mm x 400 mm x 400 mm de composición epoxídica curada en un molde de aluminio. La composición epoxídica se extrusionó en el molde de un cartucho de SEMCO. Se curó el molde en una estufa de aire forzado durante 60 minutos a 125°C con una velocidad de calentamiento de 3°C/min. Las muestras se ensayaron después en una cámara de inflamabilidad para el Ensayo de combustión vertical de 12 segundos y 60 segundos. Se registró la longitud de combustión en mm. Se ensayaron tres muestras de cada composición de base epoxídica y se promediaron los resultados.

Exotermicidad

15 Se cargaron 100 g de la composición de precursor en un vaso de fondo redondo de acero inoxidable con un diámetro de 100 mm y una altura de 35 mm. Se puso un termopar eléctrico en el centro del precursor. El precursor se curó después poniéndolo en una estufa de aire forzado y realizando un ciclo de curado donde se elevó la temperatura de la estufa de 23°C a 175°C usando una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Después, la temperatura se mantuvo a 175°C durante 1 hora. Se calculó la exoterma máxima sustrayendo el calor de la estufa del calor máximo registrado por el termopar en la composición de precursor, es decir, la temperatura máxima registrada por el termopar menos 175°C.

20 Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA, por sus siglas en inglés)

Para el ensayo de DMTA se usó un Reómetro de DMTA V comercialmente disponible por Rheometric Scientific Inc., Piscataway, NJ 08854, USA. Para la preparación de muestras de ensayo el precursor se recubrió entre 2 revestimientos de liberación de silicona a un espesor de aproximadamente 0,3 mm y se curó en una estufa de aire forzado usando un ciclo de curado de 23°C a 175°C a una velocidad de calentamiento de 2-5°C minutos. Después se mantuvo la temperatura a 175°C durante 1 hora, para curar completamente la composición de base epoxídica. Después de que se hubo completado el curado durante 1 hora a 175 °C, se enfrió la composición de base epoxídica curada a 23°C durante un periodo de 45 minutos.

Después se cortaron muestras de ensayo con una dimensión de 5 mm x 10 mm y se sometieron a ensayo de DMTA para la evaluación de la temperatura de transición vítrea (Tg). Los ajustes de DMTA fueron como sigue:

Modo usado:	Modo tracción (fuerza estática que controla la fuerza dinámica)
Orientación del conjunto impulsor:	Horizontal
Intervalo de temperatura de mediciones:	-50°C/+300°C
Velocidad de calentamiento a:	2°C por minuto
Frecuencia medida a:	1 Hz
Deformación a:	0,05%

30

Densidad

35 Se prepararon muestras de la composición de base epoxídica por fundición de los correspondientes precursores en moldes y curado en una estufa de aire forzado usando un programa de temperatura como se describe en el método de ensayo "Resistencia a la Compresión", como se describió previamente. Las muestras curadas de la composición de base epoxídica se retiraron de los moldes y se registraron sus dimensiones exactas. Cada muestra se pesó y se calculó la densidad y se registró en gramos por cm³.

Lista de Materiales		
(1)	DEN 431	Resina novolaca-epoxi, producto de reacción de novolaca fenol-formaldehídos con epiclorhidrina, de Dow Chemical Company Ltd, West Drayton, R.U.
(2)	ERISYS GA-240	Tetraglicidil meta-xilenodiamina, de CVC Speciality Chemicals Inc., Moorestown, NJ, USA
(3)	METH/E	Anhídrido metilnádico, anhídrido de ácido de ftalato de metilnorboreneno, de Lonza S.P.A, Scanzorosciate, Italia
(4)	ECA 100N	Anhídrido metiltetrahidroftálico de Dixie chemicals, Texas, US
(5)	Curezole 2MA-OK	Derivado de imidazol, G. Grolman GmbH, Neuss, Alemania
(6)	Ancamine 2441	Amina cicloalifática, de Air Products, Allentown, PA, USA
(7)	Omnicure BC 120	Complejo de tricloruro de boro y amina, de CVC Speciality Chemicals Inc., Moorestown, NJ, USA
(8)	Ancamine 2337S	Amina alifática, de Air Products, Allentown, PA, USA
(9)	Exolit RP 6500	Fósforo rojo encapsulado, de Clariant, Frankfurt, Alemania.
(10)	Space Rite S 11	Trihidrato de aluminio, de Alamtis GmbH, Frankfurt, Alemania
(11)	Borato de Cinc 467	Supresor de humo, de Great Lakes, Manchester, R.U.
(12)	Scotchlite D32/4500	Microesferas de vidrio huecas, tamaño de la parte superior eficaz 85 micrómetros, de 3M Company, St. Paul, MN, U.S.A
(13)	Diciandiamida CG 1200	1-cianoguanidina, endurecedor epoxídico, de Air Products, Allentown, PA, USA

Ejemplos

Ejemplo 1 y ejemplos comparativos 1 - 6

- 5 Se prepararon composiciones de base epoxídica por combinación en cada caso de los compuestos enumerados a continuación en la Tabla 1 en un mezclador de tipo molinillo mecánico de 2,0 litros comercialmente disponible por Linden GmbH, Alemania. En la Tabla 1, se proporcionan todas las concentraciones como porcentaje en peso. Se mantuvo una temperatura menor que 35°C durante el procedimiento de mezcla, usando enfriamiento con agua. En una primera etapa la resina epoxídica se mezcló a 2,1 a 4,2 rad/s (20 a 40 rpm) con el fósforo rojo encapsulado, el trihidrato de aluminio y el borato de cinc durante aproximadamente 20 minutos hasta que se consiguió una mezcla homogénea. Después se añadió el sistema endurecedor seguido por la mezcla durante unos 15 minutos adicionales. Después se agitaron microesferas de vidrio huecas seguido por un mezclado adicional de 20 minutos. Como una etapa final se desgaseó la mezcla homogénea aplicando un vacío de 10 kPa (100 mbar) durante 5 minutos. Las formulaciones de precursor se almacenaron a -18°C. Se curaron los precursores sometidos al ciclo de curado de 23°C a 125°C como se describió en la sección método de ensayo anterior, sub-sección "Resistencia a la compresión".

Todas las formulaciones de precursor, excepto la formulación del ejemplo comparativo C6, fueron pastas con una consistencia suave y uniforme. La formulación del ejemplo comparativo C6 no se pudo extruir y sólo se midió la exotermicidad.

- 20 La velocidad de extrusión de los precursores no curados y la resistencia a la compresión, densidad óptica del humo, el ensayo de combustión vertical y las mediciones de DMTA de las composiciones de base epoxídica curadas se realizaron como se describió previamente en la sección método de ensayo. Los resultados de estas mediciones se resumen en las Tablas 2 y 3.

ES 2 473 968 T3

Tabla 1: ingredientes de composiciones de precursor

Componente (% en peso)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	Ej 1
DEN 431 (Resina novolaca-epoxi)		22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8
ERISYS GA-240 (Tetraglicidil meta-Xilendiamina)	22,8						
METH/E (anhídrido de norbornenoftalato de metilo)			26				26
ECA 100NC (anhídrido metiltetrahidroftálico)	26	26		26	26		
Curezol 2MA-OK (dihidrato del aducto de ácido 2,4-diamino-6-[2'-metilimidazolil-(1')]-etil-s-triazina isocianúrico, Pf = 260°C)					0,5		
Ancamine 2441 (amina cicloalifática, Pf de 121°C)	0,5	0,5	0,5			0,4	0,3
Omicure BC 120 (Complejo de tricloruro de boro y amina)				0,5			
Ancamine 2337S (amina alifática, Pf de 63 - 78°C)							0,2
Diciandiamida CG 1200 (Pf de 209-212°C)						0,1	
Scotchlite D32/4500 (microesferas de vidrio)	22	22	22	22	22	22	22
Exolit RP 6500 (fósforo rojo encapsulado)	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Space Rite S 11, (trihidrato de aluminio)	20	20	20	20	20	20	20
Borato de Cinc	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

ES 2 473 968 T3

Tabla 2: Propiedades de composiciones de precursor y composiciones curadas respectivamente.

Ensayo	C1	C2	C3	C4	C5	C6	Ej 1
DMTA (Tg)	-	151	128	143	151	-	150
DMTA (Comienzo)	-	137	105	129	137	-	135
Exotermicidad (°C)	-	70	70	50	71	85	50
Velocidad de Extrusión Inicial (g/min)	100	100	88	180	90	-	110
Velocidad de extrusión después de 3 días (g/min)	5	72	45	85	15	-	80
Velocidad de extrusión después de 5 días (g/min)	-	60	-	70	-	-	65
Resistencia a la Compresión a 20°C (MPa)	-	75	-	-	-	-	77
Resistencia a la Compresión a 80°C (MPa)	-	60	-	-	-	-	55
Resistencia a la Compresión a 120°C (MPa)	-	53	24	45	54	-	44
Resistencia a la Compresión a 135°C (MPa)	-	45	19	23	38	-	40
Resistencia a la Compresión a 150°C (MPa)	-	25	-	-	-	-	25
Ensayo de Combustión Vertical después de 12 s - Longitud quemada (mm)	-	-	-	-	-	-	25
Ensayo de Combustión Vertical después de 60 s - Longitud quemada (mm)	-	-	-	-	-	-	111
Densidad Óptica del Humo	-	-	-	-	-	-	125
Densidad (g/cm ³)							0,7

Tabla 3: Emisiones de gas tóxico de la formulación del ejemplo 1 después de sometimiento al ensayo de emisión.

Emisiones de gas después de combustión [ppm]	HCN	CO	NOx	SO2	HF	HCl
	15	55	<2	<10	<1	<1

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende:
 - (i) al menos una resina epoxídica que comprende al menos un resto aromático o un resto cíclico derivable por hidrogenación de un resto aromático y en la que la resina epoxídica no contiene un resto amina aromática,
- 5 (ii) un sistema endurecedor epoxídico que comprende:
 - (a) un anhídrido de ácido carboxílico,
 - (b) una primera amina con un punto de fusión de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C y que contiene al menos un grupo amina primaria y
 - 10 (c) una segunda amina con un punto de fusión de desde aproximadamente 50°C a aproximadamente 180°C y con al menos un grupo amina primaria, en la que la primera y segunda amina se seleccionan de manera que presenten una diferencia de puntos de fusión de al menos 10°C y en la que la primera y segunda amina están contenidas en cantidades minoritarias en peso cuando se compara con el anhídrido de ácido carboxílico;
- (iii) una carga capaz de reducir la densidad de la composición curable y, opcionalmente,
- (iv) un sistema retardante de llama que incluye una mezcla de:
 - 15 (a) al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende hidróxidos de metal alcalino-térreo e hidróxidos del grupo del aluminio y
 - (b) al menos un material que contiene fósforo.
2. La composición curable según la reivindicación 1, con una velocidad de extrusión inicial de desde aproximadamente 50 g/min a aproximadamente 300 g/min cuando se extruye a una temperatura de 25°C y una presión de 500 kPa (5 bar) durante 60 segundos por una abertura circular con un diámetro de 6,35 mm.
3. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, con una velocidad de extrusión inicial de desde aproximadamente 50 g/min a aproximadamente 300 g/min y una velocidad de extrusión de desde aproximadamente 50 g/min a aproximadamente 300 g/min 3 días y 5 días después de preparación cuando se está extruyendo a una temperatura de 25°C y una presión de 50 kPa (5 bar) durante 60 segundos por una abertura circular con un diámetro de 6,35 mm.
4. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes con un exotermicidad menor que 60°C.
5. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes con una exotermicidad menor que 60°C; una resistencia a la compresión después de curado de al menos 60 MPa a 23°C, de al menos 35 MPa a 135°C y de al menos 20 MPa a 150°C.
6. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el epóxido orgánico está esencialmente exento de halógeno.
7. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la resina epoxídica contiene unidades repetidas procedentes de fenoles monohídricos, dihídricos o trihídricos que pueden ser no sustituidos o alquil-sustituidos y comprende además restos glicidil éter.
8. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la resina epoxídica es una resina novolaca.
9. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la carga capaz de reducir el peso de la composición comprende partículas huecas inorgánicas.
- 40 10. La composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene 10 a 70% en peso de la resina epoxídica, 1 a 55% en peso del sistema endurecedor epoxídico, 10 a 60% en peso de la carga capaz de reducir el peso de la composición y, si hay, 5 a 50% en peso del sistema retardante de llama, en la que los porcentajes en peso están basados en la cantidad total de la composición y la cantidad total de porcentajes en peso proporciona el 100%.
- 45 11. Una composición curada que comprende:
 - (i) el producto de reacción de una resina epoxídica y un sistema endurecedor epoxídico, donde la resina epoxídica comprende al menos un resto aromático o un resto cíclico derivable por hidrogenación de un resto aromático y en la que la resina epoxídica no contiene un resto amina aromática y en la que el sistema endurecedor epoxídico comprende:

(a) un anhídrido de ácido carboxílico,

(b) una primera amina con un punto de fusión de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C y que contiene al menos un grupo amina primaria y

5 (c) una segunda amina con un punto de fusión de desde aproximadamente 50°C a aproximadamente 180°C y con al menos un grupo amina primaria, en la que la primera y segunda amina se seleccionan de manera que presenten una diferencia de puntos de fusión de al menos 10°C y en la que la primera y segunda amina están contenidas en cantidades minoritarias en peso cuando se compara con el anhídrido de ácido carboxílico

y en la que la composición comprende además:

(ii) una carga capaz de reducir la densidad de la composición curable y, opcionalmente,

10 (iii) un sistema retardante de llama que incluye una mezcla de:

(a) al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende hidróxidos de metal alcalino-térreo e hidróxidos del grupo del aluminio y

(b) al menos un material que contiene fósforo.

15 12. La composición según la reivindicación 11, con una resistencia a la compresión de al menos 60 MPa a 23°C, de al menos 35 MPa a 135°C y de al menos 20 MPa a 150°C.

13. La composición según la reivindicación 11 ó 12 con una densidad menor que 0,9 g/cm³.

14. Un procedimiento para rellenar celdas de una estructura de nido de abeja que comprende:

aplicar una composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 a la estructura de nido de abeja,

20 curar la composición.

15. Uso de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para rellenar celdas de una estructura de nido de abeja.