(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 625 552**

(51) Int. CI.:

C08G 59/50 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2014 E 14172755 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2957584**

(54) Título: **Composición de adhesivo epoxídico de curado rápido**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2017

(73) Titular/es:

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (100.0%)
3M Center
Saint Paul, MN 55133-3427, US

(72) Inventor/es:

ELGIMIABI, SOHAIB

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

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

Composiciones de adhesivo epoxídico de curado rápido

Campo técnico

La presente descripción se refiere generalmente a composiciones curables basadas en resina epoxídica, más específicamente al campo de las composiciones adhesivas curables basadas en resina epoxídica. Las composiciones de la presente descripción son especialmente adecuadas para usar en un montaje estructural, en particular para operaciones de moldeo y relleno en estructuras de tipo sándwich. La presente descripción se refiere también a un montaje de material compuesto y a los métodos de utilizar dichas composiciones curables basadas en resina epoxídica.

Antecedentes

Los adhesivos estructurales son composiciones adhesivas que pueden unir materiales con una resistencia mecánica comparable a las fijaciones mecánicas. Se pueden usar para sustituir o aumentar técnicas de unión convencionales tales como soldadura, soldadura fuerte o fijaciones mecánicas, tales como tuercas y pernos, tornillos y remaches. En particular, en las industrias del transporte y la construcción, los adhesivos estructurales pueden presentar un soporte de peso ligero o incluso unas fijaciones alternativas a las fijaciones mecánicas.

Las composiciones basadas en resina epoxídica son conocidas desde hace mucho tiempo por sus buenas propiedades adhesivas y mecánicas y se han utilizado ampliamente como agentes de unión en una variedad de aplicaciones. Muchas de estas composiciones contienen elementos de curación latentes (por ejemplo, diacindiamidas, anhídridos o aminas aromáticas, tales como por ejemplo diaminodifenil sulfona) y requieren altas temperaturas para el curado de la composición adhesiva. Dichos sistemas adhesivos se denominan "sistemas de un componente". Otras formulaciones adhesivas epoxídicas con agentes de curado más reactivos se pueden curar a temperaturas bajas. Dichos sistemas se denominan "sistemas de dos componentes", debido a que al menos la mayoría de las resinas epoxídicas se mantienen separadas de los agentes de curado para evitar la reticulación prematura. Las dos partes se combinan tras la aplicación del adhesivo para iniciar la reacción de curado.

Los paneles de estructura de tipo sándwich, en particular los denominados "paneles de tipo panal de abeja" se utilizan frecuentemente en mamparos, suelos de compartimentos de almacenamiento y otras aplicaciones en el interior de aeronaves. Otras aplicaciones para los paneles de tipo panal de abeja son: superficies de control de vuelo de aeronaves; refugios militares transportables; diversos equipos de soporte en tierra; y armarios electrónicos. Se prefieren de forma típica los paneles de tipo panal de abeja debido a su gran resistencia a la relación en peso y debido a que se pueden construir fácilmente para cumplir las configuraciones requeridas en el interior de la aeronave. Un problema vinculado al uso de los paneles de tipo panal de abeja es el de los dispositivos de unión a los mismos. Debido a que el núcleo interno de un panel de tipo panal de abeja está generalmente compuesto de un material celular con una gran cantidad de espacios abiertos al aire, un tornillo o perno roscado en una abertura en un panel no obtiene mucha resistencia al arrancamiento. Por este motivo, una técnica normalizada para proporcionar medios para la unión de un miembro roscado, tal como un perno para un panal de tipo panal de abeja, ha empleado el uso de diversos tipos de inserciones. Los ejemplos de inserciones utilizadas en los paneles de tipo panal de abeja se describen por ejemplo en US-3.271.498 (Rohe y col.) y US-3.282.015 (Rohe y col.).

Como se describe por ejemplo en US-4.941.785 (Witten), los adhesivos epoxídicos se usan de forma típica en combinación con las inserciones, con el fin de montar con seguridad los elementos de inserción en el panel una vez que se ha endurecido el adhesivo epoxídico. En general, la resistencia a la unión del adhesivo epoxídico estructural continúa desarrollándose bien después de que la composición se haya aplicado adecuadamente, requiriendo algunas horas o incluso días para que la composición adhesiva alcance su resistencia definitiva. Por consiguiente, en la industria adhesiva en general, y en particular para aplicaciones de montaje estructural en interiores de aeronaves, existe una fuerte demanda de productos de curado rápido que permitan aumentar de forma típica la velocidad de producción y agilizar las operaciones de unión.

En la industria de interiores aeroespacial, las composiciones basadas en poliuretano se usan de forma típica para insertar operaciones de moldeo en paneles de interior debido a sus elevadas velocidades de curación. Sin embargo, con el desarrollo continuo y los requisitos regulatorios cada vez más restrictivos, estas composiciones basadas en poliuretanos conocidas se han vuelto inadecuadas debido a sus malas características ignífugas y debido a su clasificación toxicológica.

Sin rechazar las ventajas técnicas asociadas con las composiciones adhesivas basadas en poliuretano conocidas en la técnica, existe una fuerte necesidad de composiciones curables basadas en resinas epoxídicas de curado rápido adecuadas para usar en aplicaciones de montaje estructural, y que puedan sustituir ventajosamente las composiciones conocidas.

Otras ventajas de los adhesivos estructurales y métodos de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción.

Sumario

De acuerdo con un aspecto, la presente descripción se refiere a una composición curable que comprende:
a) una resina epoxídica;
b) un agente de curado epoxídico que comprende al menos una amina cicloalifática;
c) al menos 5,5 % en peso de un catalizador de triflato metálico;
d) opcionalmente, una poliamida de ácido graso; y
e) opcionalmente, un material de relleno.

En otro aspecto, la presente descripción se refiere a un montaje de material compuesto que comprende una estructura de tipo sándwich provista de huecos, en donde al menos parte de los huecos se rellenan con una composición curable como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente descripción, se proporciona un método para rellenar huecos en una estructura de tipo sándwich, que comprende las etapas de:
a) proporcionar una composición curable como se ha descrito anteriormente;
b) rellenar al menos parte de los huecos comprendidos en la estructura de tipo sándwich con la composición curable; y
c) dejar que la composición curable cure.

En otro aspecto más, la presente descripción se refiere al uso de una composición curable como se describe anteriormente para aplicaciones industriales, en particular para operaciones de fabricación y reparación en las industrias de la construcción, automoción, aeronáutica o aeroespacial. En otro aspecto adicional, la presente descripción se refiere al uso de una composición adhesiva estructural curable como se ha descrito anteriormente, para moldear una inserción en una estructura de tipo sándwich, en particular una estructura de tipo panal de abeja.

Descripción detallada

Asimismo, debe entenderse que la redacción y terminología usadas en la presente memoria tienen fines de descripción y no deben considerarse como una limitación. Al contrario que el uso de "que consiste", se entiende que el uso de "que incluye", "que contiene", "que comprende" o "que tiene" y sus variaciones abarca los artículos que se indican a continuación y sus equivalentes, así como los artículos adicionales. Se entiende que el uso de "un" o "uno" abarca "uno o más". Se pretende que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente memoria incluya todos los valores desde el valor inferior al valor superior de este intervalo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de concentración de 1 % a 50 % sea una abreviatura y describa expresamente los valores entre el 1 % y el 50 %, tales como, por ejemplo, 2 %, 40 %, 10 %, 30 %, 1,5 %, 3,9 % y así sucesivamente.

De acuerdo con un primer aspecto, la presente descripción se refiere a una composición curable que comprende:
a) una resina epoxídica;
b) un agente de curado epoxídico que comprende al menos una amina cicloalifática;
c) al menos 5,5 % en peso de un catalizador de triflato metálico;
d) opcionalmente, una poliamida de ácido graso; y
e) opcionalmente, un material de relleno.

En el contexto de la presente descripción, se ha descubierto de forma sorprendente que una composición curable, como se ha descrito anteriormente, proporciona una curación rápida a temperatura ambiente preservando a la vez unas excelentes características de extrudabilidad, lo que la hace extraordinariamente adecuada para usar en aplicaciones de montaje estructural, en particular para operaciones de moldeo y relleno en estructuras de tipo sándwich, en particular estructuras de tipo panal de abeja.

Se ha descubierto en particular que la combinación específica y única de un agente de curado epoxídico que comprende al menos una amina cicloalifática y un catalizador de triflato metálico (como acelerador de curado) en una cantidad de al menos 5,5 % en peso de la composición curable permite conseguir un curado rápido, de forma típica una velocidad de curado que corresponde a un tiempo para alcanzar un valor Shore D ≥ 50 de menos de 90 min, preferiblemente menos de 60 min, cuando se mide a 23 °C según el método de ensayo descrito en la sección experimental, preservando a la vez excelentes propiedades de extrudabilidad, de forma típica, una velocidad de extrusión de al menos 20 g/min, cuando se mide a 23 °C según el método de ensayo descrito en la sección experimental.

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que las características de viscosidad baja proporcionadas por el agente de curado de la amina cicloalifática permiten el uso de una elevada cantidad de catalizador de curado de triflato metálico con el fin de que se pueda conseguir la velocidad de curado elevada requerida manteniendo a la vez excelentes características de extrudabilidad de la composición curable. El acceso comúnmente conocido para acelerar el curado de las composiciones basadas en resina epoxídica que comprenden agentes de curado basados en amina consiste en utilizar una combinación de nitrato de calcio y aminas terciarias como aceleradores del curado. Se ha descubierto que este sistema acelerador conocido no es adecuado para usar en aplicaciones de montaje estructural, en particular para operaciones de moldeo y relleno en estructuras de tipo sándwich, por el motivo de que utilizar elevados niveles de nitrato de calcio conducirá a alcanzar un nivel inadecuadamente

elevado de viscosidad que perjudicaría las características de extrudabilidad de la composición curable resultante en tal extensión que, en algunas aplicaciones, la composición curable resultante se volvería no extrudable.

Las composiciones adhesivas estructurales según la descripción pueden encontrar uso concreto en aplicaciones de montaje estructural, en particular para operaciones de moldeo y relleno en estructuras de tipo sándwich, en particular estructuras de tipo panal de abeja. Además, las composiciones curables de la presente descripción pueden encontrar adicionalmente un uso adecuado en otras aplicaciones industriales, en particular para operaciones de fabricación y reparación en las industrias de la construcción, automoción, aeronáutica o aeroespacial.

Las composiciones adhesivas estructurales según la descripción son ligeras y una alternativa más segura a las composiciones basadas en poliuretano convencionales que se usan de forma típica para insertar operaciones de moldeo en paneles interiores y que son inadecuadas para cumplir requisitos ignífugos y toxicológicos aceptables.

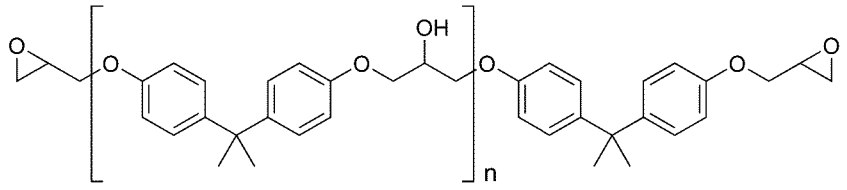
En el contexto de la presente descripción, los términos "sólido" o "líquido" se refieren a condiciones ambientales (23 °C, 101 kPa).

La composición curable según la descripción comprende una resina epoxídica. Las resinas epoxídicas son polímeros que tienen una o más funcionalidades epoxídicas. De forma típica, pero no exclusiva, los polímeros contienen unidades repetitivas derivadas de monómeros que tienen una funcionalidad epoxídica, pero pueden incluir también resinas epoxídicas, por ejemplo, los polímeros basados en silicona que contienen grupos epoxi o partículas poliméricas orgánicas revestidas o modificadas con grupos epoxi o partículas revestidas con, dispersas en, o modificadas con polímeros que contienen grupos epoxi. Las funcionalidades epoxi permiten que la resina experimente reacciones de reticulación. Las resinas epoxídicas pueden tener una funcionalidad epoxídica promedio de al menos 1, más de uno, o de al menos 2.

Cualesquiera resinas epoxídicas bien conocidas por los expertos en la materia pueden utilizarse en el contexto de la presente descripción. Las resinas epoxídicas pueden ser aromáticas, alifáticas, cicloalifáticas o mezclas de las mismas. En un aspecto típico, las resinas epoxídicas para usar en la presente memoria son aromáticas. Preferiblemente, las resinas epoxídicas contienen restos de tipo éter de glicidilo o poliglicidilo. Dichos restos se pueden obtener, por ejemplo, mediante la reacción de una funcionalidad hidroxilo (por ejemplo, aunque no de forma limitativa, fenoles dihidroxilados o polihidroxilados o alcoholes alifáticos incluidos polioles) con una funcionalidad epiclorohidrina. Como se cita en la presente memoria, los fenoles dihidroxilados son fenoles que contienen al menos dos grupos hidroxilo unidos al anillo aromático (denominados también grupos hidroxilo "aromáticos") de un fenol -o, en el caso de polifenoles, al menos dos grupos hidroxilo se unen a un anillo aromático. Esto significa que los grupos hidroxilo se pueden unir al mismo anillo del polifenol o a cada uno de los diferentes anillos del polifenol. Por lo tanto, el término "fenoles dihidroxilados" no se limita a fenoles o polifenoles que contienen dos grupos hidroxilo "aromáticos" sino que también abarca fenoles polihidroxilados, es decir, compuestos que tienen más de dos grupos hidroxilo "aromáticos".

Los ejemplos de fenoles dihidroxilados útiles incluyen resorcinol, catecol, hidroquinona, y polifenoles incluidos p,p'-dihidroxidibencilo, p,p'-dihidroxifenilsulfona, p,p'-dihidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxifenilsulfona, p,p'-dihidroxibenzofenona, 2,2-dihidroxi-1,1-dinafrilmetano, y los isómeros 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4', y 4,4' de dihidroxidifenilmetano, dihidroxidifenildimetilmetano, dihidroxidifeniletilmetilmetano, dihidroxidifenilmetilpropilmetano, dihidroxidifeniletilfenil-metano, dihidroxidifenilpropilenfenilmetano, dihidroxidifenilbutilfenil-metano, dihidroxidifeniltoliletano, dihidroxidifeniltolilmetilmetano, dihidroxidifenildiciclohexilmetano, y dihidroxidifenilciclohexano.

Las resinas epoxídicas preferidas incluyen resinas epoxídicas que contienen o consisten en éteres de glicidilo o éteres de poliglicidilo de fenoles dihidroxilados o polihidroxilados, tales como por ejemplo, aunque no de forma limitativa, bisfenol A, bisfenol F y combinaciones de los mismos. Contienen una o más unidades repetitivas derivadas de bisfenol A y/o F. Dichos éteres, o dichas unidades repetitivas se pueden obtener, por ejemplo, mediante una polimerización de éteres de glicidilo de bisfenol A y/o F con epiclorohidrina. Las resinas epoxídicas del tipo de éter de diglicidilo de bisfenol A pueden representarse mediante la fórmula (II) en donde n denota la unidad repetitiva (en el caso de n = 0, la fórmula (II) representa el éter de diglicidilo de bisfenol A):



De forma típica, las resinas epoxídicas son mezclas de diversas resinas. Por consiguiente, n en la fórmula (II) puede representar un valor promedio de la mezcla, y puede no ser un entero, pero puede incluir valores similares, por ejemplo, y sin limitarse a lo anterior, 0,1 a 2,5.

En vez de, o además de, utilizar las resinas epoxídicas aromáticas descritas anteriormente también se pueden usar sus derivados completa o parcialmente hidrogenados (es decir, los compuestos cicloalifáticos correspondientes). En vez de, o además de utilizar resinas epoxídicas aromáticas, también se pueden utilizar resinas epoxídicas alifáticas, por ejemplo, acíclicas, lineales o ramificadas.

En un aspecto concreto de la composición adhesiva estructural curable de la presente descripción, la resina epoxídica comprende una combinación o una mezcla de dos o tres resinas epoxídicas diferentes. Preferiblemente, la resina epoxídica es líquida a temperatura ambiente, pero se pueden usar también resinas epoxídicas sólidas, o partículas de resina, o se pueden usar en forma disuelta, por ejemplo, disuelta o dispersa en un disolvente u otra resina líquida. En un aspecto típico, la composición adhesiva estructural curable de la presente descripción comprende una mezcla de resinas epoxídicas líquidas y sólidas, en particular una mezcla de una resina epoxídica líquida y una resina epoxídica sólida.

De forma típica, la resina epoxídica es líquida. Las resinas epoxídicas pueden incluir resinas epoxídicas sólidas, utilizadas en forma disuelta, o dispersas, por ejemplo, en otra resina líquida. Preferiblemente, la resina epoxídica es líquida en condiciones ambientales (23 ºC, 1 bar [10 MPa]). De forma típica, las resinas epoxídicas pueden tener una viscosidad medida según la norma ASTM D445 comprendida de aproximadamente 4 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 4,5 a 6,0 mPa.s a 20 ºC.

Preferiblemente, las resinas epoxídicas según la presente descripción tienen un peso epoxídico equivalente de aproximadamente 170 a 200 (ASTM D 1652).

Las resinas epoxídicas pueden contener halógenos, preferiblemente átomos de bromo para hacerlas menos inflamables.

Los ejemplos de resinas epoxídicas adecuadas y comercialmente disponibles incluyen éter de diglicidilo o bisfenol A (p. ej., disponibles bajo la designación comercial EPON 828, EPON 830 o EPON 1001 de Hexion Speciality Chemicals GmbH, Rosbach, Alemania, o bajo la designación comercial D.E.R-331 o D.E.R-332 de Dow Chemical Co.); éter de diglicidilo o bisfenol F (p. ej., EPICLON 830, comercializado por Dainippon Ink and Chemicals, Inc. o D.E.R.-354 de Dow Chemical Co, Schwalbach/Ts., Alemania); éteres de diglicidilo de una mezcla de bisfenol A y bisfenol F (p. ej., EPIKOTE 232 comercializado por Momentive Speciality Chemicals, Columbus, EE. UU.).

Se comercializan otras resinas epoxídicas basadas en bisfenoles bajo las designaciones comerciales EPILOX (Leuna Epilox GmbH, Leuna, Alemania); se comercializan resinas epoxídicas ignífugas bajo la designación comercial D.E.R 580 (una resina epoxídica de tipo bisfenol bromado comercializada por Dow Chemical Co.).

En un aspecto típico, la composición curable de la presente descripción comprende de 10 a 70 % en peso, de 10 a 60 % en peso, de 15 a 50 % en peso, de 15 a 40 % en peso, o incluso de 15 a 30 % en peso de resinas epoxídicas, basado en el peso total de la composición curable.

La composición curable según la descripción comprende además un agente epoxídico de curado que comprende al menos una amina cicloalifática para la curación de la resina epoxídica curable. El agente de curado comprende al menos una amina cicloalifática. En la presente memoria, el término “amina cicloalifática” se refiere a una amina que contiene al menos un grupo cicloalifático. Las aminas cicloalifáticas son preferiblemente aminas primarias y contienen al menos un grupo amino primario (p. ej., grupo -NH2). Los ejemplos típicos de aminas cicloalifáticas incluyen aminas primarias que contienen uno o dos grupos ciclohexilo, cicloheptilo, o ciclopentilo o combinaciones de los mismos. El grupo cicloalifático está de forma típica en posición alfa, o en posición beta con respecto a los grupos amino (la posición alfa significa unido directamente a la amina. La posición beta significa la posición adyacente a la posición alfa).

Los ejemplos concretos de agentes de curado de aminas cicloalifáticas incluyen, aunque no de forma limitativa, 1,4-diaminociclohexano; 4,4'-diaminodiciclohexilmetano; 1,3-diaminociclopentano; 4,4'-diaminodiciclohexilsulfona; 4,4'-diamino-diciclohexil-propano-1,3; 4,4'-diamino-diciclohexil-propano-2,2; 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano; 3-aminometil-3,3,5-trimetil ciclohexil amina (Isoforona diamina) o aminometil triciclodecano.

Los agentes de curado de aminas cicloalifáticas adecuados se comercializan bajo la designación comercial ANCAMINE 2264, ANCAMINE 2280, ANCAMINE 2286 (de Airproduct and Chemical Inc, Allentown, PA, EE. UU.) o BAXXODUR EC 331 (de BASF, Ludwigshafen, Alemania) o VERSAMINE C31 (de Cognis, Monheim, Alemania) o EPICURE 3300 (de Momentive Specialty Chemicals, Inc, Columbus, Ohio, EE. UU.). Según un aspecto preferido, el agente de curado de la amina cicloalifática para usar en la presente memoria se selecciona para que sea VERSAMINE C31.

En un aspecto típico, la composición curable de la presente descripción comprende de 10 a 50 % en peso, de 15 a 40 % en peso, o incluso de 15 a 30 % en peso de un agente de curado epoxídico que comprende al menos una amina cicloalifática, basado en el peso total de la composición curable. De forma típica, la relación de las aminas cicloalifáticas a los grupos epoxi se selecciona para que sea aproximadamente 2:1 con una desviación de aproximadamente 10 %. Esto significa que, de forma típica en esta variación, las composiciones curables contienen un grupo amina por dos grupos epoxi.

La composición curable según la descripción comprende además un catalizador de triflato metálico en una cantidad de al menos 5,5 % en peso, basado en el peso total de la composición curable.

Los expertos en la técnica pueden identificar fácilmente los catalizadores de triflato metálico adecuados para usar en la presente memoria. Los catalizadores de triflato metálico ilustrativos para usar en la presente memoria incluyen, aunque no de forma limitativa, aquellos seleccionados del grupo de los metales del grupo I, metales del grupo II, y cationes lantánidos de triflato. En algunas aplicaciones, el catión metálico del grupo I es litio. En algunas aplicaciones, el catión metálico del grupo II es calcio o magnesio.

En un aspecto preferido de la composición curable según la presente descripción, el catalizador de triflato metálico para usar en la presente memoria se selecciona del grupo que consiste en triflato de calcio, triflato de magnesio, triflato de litio, triflato de lantano, y cualquier combinación o mezclas de los mismos. En un aspecto más preferido, el catalizador de triflato metálico se selecciona del grupo que consiste en triflato de calcio y triflato de magnesio. En otro aspecto más concreto, el catalizador de triflato metálico comprende triflato de calcio.

En un aspecto preferido, la composición curable de la presente descripción comprende al menos 6 % en peso de un catalizador de triflato metálico, basado en el peso total de la composición curable.

Según un aspecto concreto, la composición curable de la presente descripción comprende menos de 15 % en peso, menos de 12 % en peso, menos de 10 % en peso, o incluso menos de 8 % en peso de un catalizador de triflato metálico.

Las composiciones curables proporcionadas por la presente descripción pueden comprender, como ingrediente opcional, al menos una poliamida de ácido graso. Los expertos en la técnica pueden identificar fácilmente las poliamidas de ácido graso para usar en la presente memoria a la luz de la presente descripción. Las poliamidas de ácido graso adecuadas para usar en la presente memoria funden a una temperatura de entre aproximadamente 100 °C a aproximadamente 155 °C, más preferiblemente de entre aproximadamente 120 °C a aproximadamente 140 °C. La poliamida de ácido graso puede tener un punto de fusión o un intervalo de fusión a dichas temperaturas.

Las poliamidas de ácido graso contienen preferiblemente al menos dos grupos terminales según la fórmula (I):

$$-NR^1-CO-R^2$$

en donde R^1 representa H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente R^1 representa H. R^2 representa una cadena de alquilo saturada o insaturada, pero preferiblemente saturada que contiene de 3 a 27 átomos de carbono, preferiblemente de 11 a 23 átomos de carbono. La cadena puede ser lineal o ramificada o cíclica. Preferiblemente la cadena es saturada. La poliamida de ácido graso puede obtenerse de forma típica a partir de la reacción de condensación de un ácido carboxílico según la fórmula (III):

$$MOOC-R^2$$

que preferiblemente es un ácido graso o una combinación de ácidos grasos con los grupos amino primarios o secundarios de una diamina o poliamina.

De forma típica, el ácido carboxílico es un ácido carboxílico según la fórmula (III) en donde R^2 se ha definido anteriormente. Preferiblemente, el ácido carboxílico es un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos o una mezcla de ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos pueden ser saturados o insaturados y contienen de forma típica de 4 a 28 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 24 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos carboxílicos útiles incluyen ácidos grasos, por ejemplo, ácidos grasos saturados. Los ejemplos de ácidos grasos saturados incluyen, pero no se limitan a ácido hexanoico, ácido nonanoico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico, ácido hexadecanoico, y ácido octadecanoico y las mezclas que los contienen. Los ejemplos de ácidos grasos insaturados útiles incluyen ácido ricinoleico (ácido (9*Z*,12*R*)-12-Hidroxioctadec-9-enoico), ácido oleico (ácido (9*Z*)-Octadec-9-enoico) y ácido linoleico (ácido *cis, cis*-9,12-octadecadienoico). Los ácidos grasos pueden ser de origen sintético o pueden ser de origen que se produce naturalmente, tales como aceites vegetales, incluido aceite de ricino, aceite de soja, aceite de sebo, y aceite de lino. Se puede usar también aceite vegetal parcial o completamente hidrogenado, tal como por ejemplo aceite de ricino hidrogenado.

Las diaminas o poliaminas útiles para la preparación de la poliamida de ácido graso incluyen diaminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas. Las diaminas o poliaminas tienen de forma típica de 2 a 40 átomos de carbono. Preferiblemente, las aminas son diaminas. Los ejemplos de diaminas útiles incluyen, aunque no de forma limitativa, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, p-xilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 2-metipentametilendiamina, 4,4'-metileno bis(ciclohexilamina), 2,2-di-(4-ciclohexilamina), 2,2-di(4-ciclohexilamina) propano, poliglicol diaminas, isoforona diamina, m-xileno diamina, ciclohexano bis(metilamina), bis-1,4-(2'-aminoetil)benceno, 9-aminometilestearilamina, 10-aminoetilestearilamina, 1,3-di-4-piperidil propano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano, 1,18-diaminooctadecano, piperazina, N-aminoetilpiperazina y bis-(3-aminopropil)piperazina.

Las poliamidas de ácido graso útiles como ingrediente opcional en la composición curable según la invención se comercializan bajo la designación comercial DISPARLON, incluidas DISPARLON 6100, 6200, 6500, 6600, 6650 o 6700 (comercializadas por Kusumoto Chemicals Ltd., Japón) o LUVOTIX, incluida LUVOTIX HT (comercializada por Lehmann & Voss & Co., Alemania). Se pueden usar también mezclas de poliamidas de ácido graso.

El porcentaje en peso de la poliamida de ácido graso para usar de forma opcional en la composición curable está de forma típica comprendido de 0,1 a 10 % en peso, 0,1 a 5 % en peso, de 0,2 a 4 % en peso, de 0,3 a 4 % en peso, o incluso de 0,2 a 2 % en peso, basado en el peso total de la composición curable.

Las poliamidas de ácido graso pueden combinarse con hidrocarburos oleosos o hidrocarburos sólidos que funden preferiblemente a una temperatura entre 50 °C y 100 °C.

La composición curable según la descripción puede comprender como ingrediente opcional adicional, al menos una carga. Se puede usar cualquier carga comúnmente conocida en el contexto de la presente descripción. Los expertos en la técnica pueden identificar fácilmente las cargas para usar en la presente memoria a la luz de la presente descripción. Las cargas adecuadas para usar en la presente memoria incluyen, aunque no de forma limitativa, las que comprenden talco, alquitrán de hulla, negro de carbón, fibras textiles, fibras de vidrio, pulpa de aramida, fibras de boro, fibras de carbono, silicatos o arcillas laminadas (tales como, por ejemplo, mica, bentonita, wollastonita, caolín), fosfatos, sílice, microesferas o perlas inorgánicas u orgánicas, partículas huecas, y cualquier combinación o mezclas de los mismos.

En algunos aspectos, la resistencia mecánica de las composiciones curables puede mejorarse a temperatura ambiente, si la carga es una partícula y no una fibra. En particular, la partícula de carga puede seleccionarse ventajosamente entre sílice amorfa, partículas o polvos metálicos, hidratos de aluminio o microesferas de vidrio. Las partículas pueden ser preferiblemente esféricas o partículas sustancialmente esféricas. Las partículas de carga pueden tener de forma típica un tamaño de partícula de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 500 µm, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 µm. De manera ventajosa, la mayoría de las partículas de carga tienen un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 100 µm o de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 µm.

En algunos aspectos ventajosos, las partículas de carga para usar en la presente memoria incluyen partículas de sílice, en particular, partículas de sílice amorfa (no huecas), partículas de sílice huecas (microesferas de vidrio huecas), partículas metálicas o partículas de hidrato de aluminio. Las partículas de sílice que se han descrito anteriormente pueden mejorar adicionalmente la resistencia mecánica de la composición curable a temperaturas elevadas. Las partículas de carga para usar en la presente memoria incluyen sílice fundida. En algunos aspectos, la composición curable puede contener partículas de sílice amorfa tales como, por ejemplo, microesferas de sílice fundida y vidrio hueco. La presencia de partículas de sílice amorfa puede mejorar en algunos aspectos la resistencia mecánica de la composición curable a temperaturas elevadas. La sílice fundida se comercializa, por ejemplo, bajo la designación comercial MINSIL de Minco Inc., Midway, EE. UU. Las microesferas de vidrio hueco se comercializan bajo la designación comercial MICROBUBBLES por 3M Company, St. Paul, MN, EE. UU.

Según un aspecto preferido de la composición curable según la descripción, la carga para usar en la presente memoria se puede seleccionar del grupo de partículas huecas (denominadas también a partir de ahora en la presente memoria "carga ligera"), preferiblemente partículas de vidrio hueco. La carga ligera puede de forma típica reducir la densidad de la composición. Capaz de reducir la densidad de la composición, en la presente memoria, significa que la carga tiene una densidad más baja que la composición sin la carga. Las cargas capaces de reducir la densidad de la composición incluyen materiales inorgánicos y orgánicos, como las cargas inorgánicas de baja densidad, (es decir, cargas que tienen una densidad de entre aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 g/cm^3) y cargas orgánicas de baja densidad (es decir, cargas que tienen una densidad de entre aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,40 g/cm^3).

Se puede utilizar una combinación de cargas orgánicas e inorgánicas, pero se usan preferiblemente las cargas inorgánicas de baja densidad en exceso sobre las cargas orgánicas. Preferiblemente, el material de relleno ligera se selecciona de partículas huecas, tales como, por ejemplo, partículas inorgánicas u orgánicas huecas, preferiblemente partículas inorgánicas, por ejemplo, microesferas inorgánicas. La parte hueca de las partículas puede rellenarse de un gas o mezclas de gases, un líquido o mezclas de los mismos, o una mezcla de uno o más gases y uno o más líquidos, o puede ser un vacío. Se pueden seleccionar las microesferas inorgánicas a partir de una variedad de materiales que incluyen, como ejemplo, vidrio, o cerámica (incluyendo derivados sol-gel). Las partículas inorgánicas contienen de forma típica óxidos de silicio, óxidos de aluminio o combinaciones de los mismos.

Las partículas inorgánicas pueden estar en la forma de polvo de flujo libre. Preferiblemente, tienen un tamaño de partículas relativamente homogéneo. El tamaño de partículas promedio es de forma típica menor de 500 µm, preferiblemente entre 1 y 300 µm, preferiblemente de 5 a 200 µm y más preferiblemente entre 10 y 100 µm. El promedio puede expresarse como valor D50, es decir, 50 % en peso de las partículas tienen un tamaño de partículas como se ha especificado anteriormente. El valor D50 puede determinarse por tamizado. Las microesferas inorgánicas presentan preferiblemente una densidad de menos de 0,5 g/cm^3, más preferiblemente de entre 0,1 y 0,45 g/cm^3 y de forma especialmente preferible de entre 0,12 y 0,42 g/cm^3.

Las microesferas inorgánicas huecas preferidas incluyen microesferas de vidrio que se comercializan, por ejemplo, por la 3M Company bajo la designación comercial GLASS BUBBLES D32 o K42HS y SCOTCHLITE D32/4500.

Las composiciones proporcionadas en la presente memoria pueden contener también microesferas orgánicas. Las microesferas orgánicas son microesferas poliméricas. Las microesferas poliméricas están hechas de polímeros orgánicos, es decir, materiales que comprenden unidades repetitivas derivadas de monómeros que contienen al menos un enlace carbono-carbono insaturado. Los ejemplos típicos de polímeros adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, polímeros o copolímeros de acrilonitrilo, polímeros o copolímeros de acrilato, polímeros o copolímeros de vinilideno, polímeros o copolímeros de poliacetato, polímeros o copolímeros de poliéster, copolímeros de cloruro de vinilideno/acrilonitrilo, copolímeros de acrilato/acrilonitrilo o combinaciones de los mismos.

El diámetro promedio de las microesferas orgánicas está preferiblemente entre 15 y 200 µm, y más preferiblemente entre 20 y 180 µm. De forma típica, la densidad de las microesferas orgánicas está entre 0,05 y 0,40 g/cm^3.

Las cargas orgánicas de baja densidad pueden seleccionarse de microesferas huecas orgánicas no expandidas y expandidas previamente. Se comercializan microesferas huecas orgánicas no expandidas, por ejemplo, por Akzo Nobel bajo la designación comercial EXPANCEL. Las microesferas huecas orgánicas no expandidas se denominan algunas veces microglobos orgánicos expandibles, que también se comercializan, por ejemplo, por Lehmann y Voss, Hamburgo, Alemania, bajo la designación MICROPEARL. Se comercializan microesferas huecas orgánicas expandidas previamente, por ejemplo, bajo la designación comercial DUALITE, por Henkel Corporation, CT, EE. UU. En un aspecto, las composiciones curables de la presente descripción comprenden una combinación de partículas inorgánicas y orgánicas como se ha descrito anteriormente.

La concentración y la naturaleza de las cargas para usar en las composiciones curables se seleccionan preferiblemente de tal manera que la composición curable tenga menos de 0,9 g/cm^3, menos de 0,8 g/cm^3, o incluso comprendido entre aproximadamente 0,4 y 0,6 g/cm^3.

En un aspecto típico, la composición curable de la presente descripción comprende de 1 a 50 % en peso, de 2 a 50 % en peso, de 2 a 40 % en peso, de 3 a 40 % en peso, de 3 a 30 % en peso, de 5 a 30 % en peso, o incluso de 5 a 20 % en peso de un material de relleno, basado en el peso total de la composición curable.

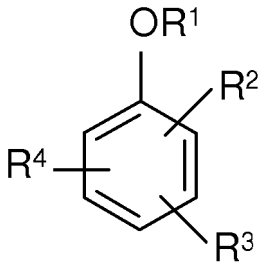
Las composiciones curables de la presente descripción pueden comprender además una amplia variedad de ingredientes y adyuvantes adicionales opcionales, que se pueden usar para conseguir un comportamiento optimizado o para adaptar las composiciones a las aplicaciones deseadas. Se pueden usar también ingredientes opcionales adicionales para regular adicionalmente las propiedades reológicas o para adaptar el aspecto visual de las composiciones.

Los ingredientes opcionales para usar en la presente memoria se pueden seleccionar del grupo que consiste en cargas diferentes de las descritas anteriormente, agentes tixotrópicos, diluyentes reactivos, elementos de curación secundarios, pigmentos, antioxidantes, promotores de la adhesión, agentes ignífugos, agentes humectantes, inhibidores de la corrosión y agentes controladores de la reología, agentes reforzantes, agentes antiflacidez, aditivos dispersantes, agentes de liberación de aire, y agentes antisedimentación, y cualquier combinación o mezclas de los mismos.

Pueden añadirse diluyentes reactivos para controlar las características de flujo de la composición. Los diluyentes adecuados pueden tener al menos una parte del extremo terminal reactiva y, preferiblemente, una estructura cíclica alifática saturada o insaturada. Las partes del extremo terminal reactivas preferidas incluyen éter de glicidilo. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen éteres de glicidilo de alcoholes alifáticos C_4-C_{30} monofuncionales, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, tales como por ejemplo éter de butil glicidilo, éter de hexil glicidilo, éter de 2-etilhexil glicidilo, éter de alquil glicidilo, éter de trimetoxisilil glicidilo etc; éteres de glicidilo de alcoholes alifáticos C_4-C_{30}, difuncionales, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, por ejemplo, éter de etileno glicol glicidilo, éter de butanodiol glicidilo, éter de hexanodiol glicidilo, éter de octanodiol glicidilo, éter de ciclohexano dimetanol diglicidilo, éter de neopentil glicol diglicidilo, etc.; éteres de glicidilo de alcoholes alifáticos trifuncionales o polifuncionales, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta tales como trimetilolpropano epoxidado, pentaeritrol epoxidado, o éteres de poliglicidilo de polioles alifáticos tales como sorbitol, glicerol o trimetilolpropano.

Se prefieren los éteres de diglicidilo o triglicidilo de ciclohexano dimetanol, neopentil glicol y trimetilolpropano. Los diluyentes reactivos comerciales tienen, por ejemplo, las designaciones comerciales "Reactive Diluent 107" de Hexion o "Epodil 757" de Air Products and Chemical Inc, Allentown, PA, EE. UU. Pueden añadirse diluyentes reactivos en cantidades de hasta un 15 % en peso basado en la composición curable total, de forma típica de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 % en peso basado en el peso total de la composición curable.

Pueden añadirse elementos de curación secundarios para aumentar la velocidad de curado. Los elementos de curación secundarios útiles incluyen imidazoles, sales de imidazol, imidazolinas o aminas terciarias aromáticas que incluyen aquellas que tienen la estructura de la fórmula (IV):



en donde R^1 es H o alquilo, tales como, por ejemplo, metilo o etilo, preferiblemente metilo; R^2 es $CHNR^5R^6$;

R^3 y R^4 pueden estar, independientemente entre sí, presentes o ausentes y cuando están presentes R^3 y R^4 son $CHNR^5R^6$; R^5 y R^6 son, independientemente entre sí, alquilo, preferiblemente CH_3 o CH_2CH_3.

Un ejemplo de un elemento de curación secundario útil es tris-2,4,6-(dimetil amino metil)fenol, comercializado como ANCAMINE K54 por Air Products Chemicals Europe B.V.

Los materiales adicionales incluyen agentes humectantes. El agente humectante mejora la capacidad de mezclado y de procesamiento de la composición, y también puede mejorar las propiedades de manipulación de la composición. Se pueden añadir agentes humectantes para mejorar la dispersión de los ingredientes, en particular cargas. Los agentes humectantes adecuados incluyen ácidos carboxílicos de cadena larga, ácidos sulfónicos de cadena larga y ésteres de ácidos fosfóricos. Otros ejemplos de agentes humectantes adecuados incluyen titanatos, silanos, zirconatos, zircoaluminatos. Preferiblemente, los agentes humectantes se usan como mezclas. Los ejemplos de agentes humectantes comerciales útiles incluyen, por ejemplo, pero sin limitarse a lo anterior, silanos, comercializados como SILANE Z-6040 (DOW-Corning) y ésteres de ácido fosfórico comercializados por BYK Chemie GmbH. La concentración del agente humectante es de forma típica inferior al 6 por ciento en peso y más preferiblemente no mayor del 5 por ciento en peso basado en el peso total de la composición.

Los pigmentos pueden incluir pigmentos inorgánicos u orgánicos incluidos óxido férrico, polvo de ladrillo, negro de carbón, óxido de titanio, azul de cromoftal y similares. Se pueden añadir diferentes pigmentos a los componentes reactivos individuales (o se pueden añadir pigmentos a un componente, pero no al otro), en el caso de composiciones 2K (dos componentes) para permitir determinar visiblemente la preparación de una mezcla homogénea de los componentes.

Los agentes de tenacidad son polímeros capaces de aumentar la tenacidad de las resinas epoxídicas curadas. La tenacidad puede medirse por la resistencia al despegado de las composiciones curadas. Los agentes de tenacidad típicos incluyen polímeros de núcleo/corteza, cauchos de butadieno-nitrilo, y polímeros y copolímeros acrílicos.

En algunos aspectos, el agente de tenacidad puede ser un polímero de núcleo/corteza. En algunos aspectos diferentes, el núcleo puede ser un elastómero, por ejemplo, un elastómero que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C. Según un aspecto específico, el núcleo comprende un polímero o copolímero de butadieno (p. ej., un copolímero de butadieno-estireno), un polímero o copolímero de acrilonitrilo, un polímero o copolímero de acrilato, o combinaciones de los mismos. En algunos aspectos, los polímeros o copolímeros del núcleo pueden estar reticulados. En general, la corteza comprende uno o más polímeros injertados sobre el núcleo. En algunos aspectos, el polímero de la corteza tiene una temperatura de transición vítrea elevada, es decir, una temperatura de transición vítrea mayor de 26 °C. Se puede determinar la temperatura de transición vítrea mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) (“Polymer Chemistry, The Basic Concepts, Paul C. Hiemenz, Marcel Dekker 1984).

Los polímeros de núcleo/corteza ilustrativos y su preparación se describen en, por ejemplo, la patente US-4.778.851. Los polímeros de núcleo/corteza comerciales incluyen, por ejemplo, PARALOID EXL 2600 de Rohm & Haas Company, Filadelfia, EE. UU., y KANE ACE MX120 de Kaneka, Bélgica. En algunos aspectos, el polímero de núcleo/corteza tiene un tamaño de partícula promedio de al menos 10 nm, por ejemplo, al menos 150 nm. En algunos aspectos diferentes, el polímero de núcleo/corteza tiene un tamaño de partícula promedio de no más de 1.000 nm, por ejemplo, no más de 500 nm.

En algunos aspectos diferentes, el polímero de núcleo/corteza, si está presente, puede estar presente en una cantidad de al menos 5 % en peso, por ejemplo, al menos 7 % en peso, basado en el peso de la composición total. En un aspecto particular, el polímero de núcleo/corteza puede estar presente en una cantidad no mayor de 50 % en peso, por ejemplo, no mayor de 30 % en peso, por ejemplo, no mayor de 15 % en peso, basado en el peso total de la composición.

En el contexto de la presente descripción, se ha descubierto de forma sorprendente que las composiciones curables que se describen en la presente memoria dan como resultado ventajosamente, tras el curado, una composición curada que tiene una excelente resistencia a la compresión en un amplio intervalo de temperatura, por ejemplo, una resistencia a la compresión de al menos 50 MPa a 23 °C y al menos 10 MPa a 80 °C.

Se puede obtener esta excelente resistencia a la compresión sin añadir agentes de tenacidad poliméricos. La adición de agentes de tenacidad poliméricos puede de forma típica aumentar la viscosidad de la composición curable en tal extensión que pudiera dejar de ser extrudible a baja presión a temperatura ambiente (es decir, a presiones entre aproximadamente 4 a 10 bares [400 a 1000 kPa] a 23 ºC). Los agentes de tenacidad poliméricos se conocen en la técnica como polímeros orgánicos (es decir, basados en hidrocarburos) que se pueden añadir a composiciones epoxídicas curables para aumentar la tenacidad de la composición curada resultante. De forma típica, los agentes de tenacidad poliméricos, cuando se añaden en una relación en peso de 0,1, preferiblemente a 0,5 % en peso basado en el peso de las resinas epoxídicas, pueden aumentar la resistencia a la tracción de la composición curada en más del 5 %. Los agentes de tenacidad poliméricos pueden ser sólidos o líquidos. De forma típica, los agentes de tenacidad poliméricos sólidos son copolímeros en bloque o polímeros de núcleo-corteza, tal como copolímeros de monómeros que tienen un doble enlace olefínico, de forma típica uno en el que el doble enlace se conjuga directamente con un heteroátomo o con al menos otro doble enlace. Dichos monómeros se seleccionan de forma típica del grupo que incluye estireno, butadieno, acrilonitrilo, y acetato de vinilo. Los agentes de tenacidad poliméricos líquidos se basan de forma típica en polímeros de poliuretano, polímeros de nitrilo butadieno o cauchos de poliacrilato.

Por consiguiente, en un aspecto concreto típico, la composición curable según la presente descripción está exenta de agentes de tenacidad poliméricos.

En un aspecto particular, la composición curable según la presente descripción comprende:
a) de 10 a 70 % en peso, de 10 a 60 % en peso, de 15 a 50 % en peso, de 15 a 40 % en peso, o incluso de 15 a 30 % en peso de una resina epoxídica;
b) de 10 a 50 % en peso, de 15 a 40 % en peso, o incluso de 15 a 30 % en peso de un agente de curado epoxídico que comprende al menos una amina cicloalifática;
c) de 5,5 % en peso a 6 % en peso de un catalizador de triflato metálico;
d) opcionalmente, de 0,1 a 5 % en peso, de 0,2 a 4 % en peso, de 0,3 a 4 % en peso, o incluso de 0,2 a 2 % en peso de una poliamida de ácido graso; y
e) opcionalmente, de 1 a 50 % en peso, de 2 a 40 % en peso, de 3 a 30 % en peso, o incluso de 5 a 20 % en peso de un material de relleno que comprende preferiblemente partículas huecas.

Según un aspecto preferido de la presente descripción, la composición curable es una composición en dos partes que comprende, separados entre sí, un primer componente que comprende la resina epoxídica y un segundo componente que comprende el agente de curado epoxídico y el catalizador de triflato metálico.

Según un aspecto concreto, la composición curable según la presente descripción proporciona un tiempo para alcanzar un valor Shore D ≥ 50 de menos de 90 min, menos de 80 min, menos de 70 min, menos de 60 min, o incluso menos de 50 min, cuando se mide a 23 ºC según el método de ensayo descrito en la sección experimental.

En un aspecto preferido, la composición curable según la presente descripción tiene una velocidad de extrusión de al menos 20 g/min, al menos 30 g/min, al menos 40 g/min, al menos 50 g/min, o incluso al menos 60 g/min, cuando se extrude a una temperatura de 23 ºC y una presión de 5 bares (500 kPa) durante 60 segundos a través de una abertura circular que tiene un diámetro de 4,0 mm.

Según otro aspecto más, la composición curable según la presente descripción tiene una resistencia a la compresión a 23 ºC de al menos 30 MPa, al menos 40 MPa, o incluso al menos 50 MPa, cuando se mide según el método de ensayo descrito en la sección experimental.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, se proporciona un método para rellenar huecos en una estructura de tipo sándwich, que comprende las etapas de:
a) proporcionar una composición curable como se ha descrito anteriormente;
b) rellenar al menos parte de los huecos comprendidos en la estructura de tipo sándwich con la composición curable; y
c) dejar que la composición curable cure.

Se puede usar cualquier estructura de tipo sándwich comúnmente conocida en el contexto de la presente descripción. Los expertos en la técnica pueden identificar fácilmente las estructuras de tipo sándwich para usar en la presente memoria a la luz de la presente descripción.

Las estructuras de tipo sándwich para usar en la presente memoria incluyen, aunque no de forma limitativa, las que comprenden un material de núcleo seleccionado del grupo que consiste en estructuras de tipo panal de abeja (tales como, por ejemplo, estructuras de tipo panal de abeja de metal - aluminio, acero; Nomex -fibra de aramida sumergida en resina [epoxídica, fenólica o poliamida]), espumas estructuradas de celda abierta y cerrada (tales como, por ejemplo, cloruro de polivinilo, poliuretano, polietileno, poliestireno o espumas metálicas), espumas expandidas o extrudidas (tales como por ejemplo espumas de polímero de poliuretano, epoxídicas, espumas metálicas -de aluminio), espumas sintácticas, núcleos sólidos (tales como, por ejemplo, madera -balsa; núcleos de polímeros epoxídicos), y cualquier combinación de los mismos.

Las estructuras de tipo sándwich adecuadas para usar en la presente memoria incluyen, aunque no de forma limitativa, las que comprenden un material de piel seleccionado del grupo que consiste en FRP (polímero de fibra reforzada - termoplástico y termoestable), polímeros, madera, corteza de aramida, metales (tales como por ejemplo aluminio, titanio, acero), cerámica, estratificados de polímeros termoplásticos o termoestables reforzados con fibra de vidrio o carbono (tales como, por ejemplo, poliésteres o epoxídicos insaturados), y cualquier combinación de los mismos.

Las estructuras de tipo sándwich particularmente adecuadas para usar en la presente memoria incluyen, aunque no de forma limitativa, las que comprenden estructuras de tipo panal de abeja.

Según un aspecto preferido de la presente descripción, la estructura de tipo sándwich para usar en la presente memoria comprende una estructura de tipo panal de abeja, y está preferiblemente en la forma de un panel estructural, como se usa comúnmente en el interior de las aeronaves.

En otro aspecto más, la presente descripción se refiere a un método de moldear una inserción en una estructura de tipo sándwich, que comprende las etapas de:
a) proporcionar una inserción en una estructura de tipo sándwich;
b) opcionalmente, insertar un hardware en la inserción;
c) rellenar, al menos parcialmente, la inserción con una composición curable como se ha descrito anteriormente; y
d) dejar que la composición curable cure en la inserción.

Según un aspecto preferido del método de moldeo de una inserción según la presente descripción, la estructura de tipo sándwich es una estructura de tipo panal de abeja.

Se puede usar cualquier hardware comúnmente conocido en la técnica en la presente descripción. Los expertos en la técnica pueden identificar fácilmente el hardware adecuado para usar en la presente memoria, a la luz de la presente descripción. El hardware ilustrativo para usar en la presente memoria incluye, aunque no de forma limitativa, fijaciones mecánicas, tales como, por ejemplo, pernos, tornillos, y cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto particular, el hardware para usar en la presente memoria se selecciona del grupo de fijaciones mecánicas, en particular fijaciones mecánicas metálicas.

De acuerdo con otro aspecto, la presente descripción se refiere a un montaje de material compuesto que comprende una estructura de tipo sándwich provista de huecos, en donde al menos parte de los huecos se rellenan con una composición curable como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, la estructura de tipo sándwich es una estructura de tipo panal de abeja.

Según un aspecto concreto del montaje de material compuesto de la presente descripción, la estructura de tipo sándwich se proporciona con una inserción. Según otro aspecto particular más, se inserta un hardware en la inserción. En un aspecto preferido, el hardware se selecciona del grupo de fijaciones mecánicas, en particular fijaciones mecánicas metálicas.

Según otro aspecto, la presente descripción se refiere al uso de una composición curable o un montaje de material compuesto como se describe anteriormente para aplicaciones industriales. La composición curable o el montaje de material compuesto como se describe anteriormente puede ser particularmente adecuado en operaciones de fabricación y reparación en las industrias de la construcción, automoción, aeronáutica o aeroespacial.

Según otro aspecto más, la presente descripción se refiere al uso de una composición curable como se describe anteriormente para rellenar huecos en una estructura de tipo sándwich, en particular una estructura de tipo panal de abeja.

Según otro aspecto más, la presente descripción se refiere al uso de una composición curable como se describe anteriormente para moldear una inserción en una estructura de tipo sándwich, en particular una estructura de tipo panal de abeja, en donde un hardware se inserta preferiblemente en la inserción.

El punto 1 es una composición curable que comprende:
a) una resina epoxídica;
b) un agente de curado epoxídico que comprende al menos una amina cicloalifática;
c) al menos 5,5 % en peso de un catalizador de triflato metálico;
d) opcionalmente, una poliamida de ácido graso; y
e) opcionalmente, un material de relleno.

El punto 2 es una composición curable según el punto 1, que comprende al menos un 6 % en peso de un catalizador de triflato metálico.

El punto 3 es una composición curable según el punto 1 o 2, que comprende menos de 15 % en peso, menos de 12 % en peso, menos de 10 % en peso, o incluso menos de 8 % en peso de un catalizador de triflato metálico.

El punto 4 es una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores, en donde el catalizador de triflato metálico se selecciona del grupo que consiste en triflato de calcio, triflato de magnesio, triflato de litio, triflato de lantano, y cualquier combinación o las mezclas de los mismos.

El punto 5 es una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores, en donde el catalizador de triflato metálico se selecciona del grupo que consiste en triflato de calcio y triflato de magnesio.

El punto 6 es una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores, en donde el catalizador de triflato metálico comprende triflato de calcio.

El punto 7 es una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores, que comprende una resina epoxídica aromática.

El punto 8 es una composición curable según el punto 7, en donde la resina epoxídica aromática comprende unidades repetitivas que se pueden obtener mediante una polimerización de un fenol dihidroxilado con epiclorohidrina.

El punto 9 es una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores, en donde la poliamida de ácido graso tiene un punto de fusión comprendido entre 100 °C y 145 °C, y en donde la poliamida de ácido graso comprende preferiblemente al menos dos grupos terminales según la fórmula (I):

$$-NR^a-CO-R^b$$

en donde R^a representa H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y R^b representa una cadena de alquilo saturado o insaturado que contiene de 3 a 27 átomos de carbono.

El punto 10 es una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores, en donde el material de relleno comprende partículas huecas, preferiblemente partículas de vidrio hueco.

El punto 11 es una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores, en donde la amina cicloalifática se selecciona del grupo que consiste en 1,4-diaminociclohexano; 4,4'-diaminodiciclohexilmetano; 1,3-diaminociclopentano; 4,4'-diaminodiciclohexilsulfona; 4,4'-diamino-diciclohexil-propano-1,3; 4,4'-diamino-diciclohexil-propano-2,2; 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano; 3-aminometil-3,3,5-trimetil ciclohexilamina (Isoforona diamina); aminometil triciclodecano; y cualquier combinación o mezclas de los mismos.

El punto 12 es una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores, que está exenta de agentes de tenacidad poliméricos.

El punto 13 es una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores, que proporciona un tiempo para alcanzar un valor Shore D ≥ 50 de menos de 90 min, menos de 80 min, menos de 70 min, menos de 60 min, o incluso menos de 50 min, cuando se mide a 23 °C según el método de ensayo descrito en la sección experimental.

El punto 14 es una composición curable según cualquiera de los puntos, que tiene una velocidad de extrusión de al menos 20 g/min, al menos 30 g/min, al menos 40 g/min, al menos 50 g/min, o incluso al menos 60 g/min, cuando se extrude a una temperatura de 23 °C y una presión de 5 bares (500 kPa) durante 60 segundos a través de una abertura circular que tiene un diámetro de 4,0 mm.

El punto 15 es una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores, que tiene una resistencia a la compresión a 23 °C de al menos 30 MPa, al menos 40 MPa, o incluso al menos 50 MPa, cuando se mide según el método de ensayo descrito en la sección experimental.

El punto 16 es una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores, que es una composición en dos partes que comprende, separados entre sí, un primer componente que comprende la resina epoxídica y un segundo componente que comprende el agente de curado epoxídico y el catalizador de triflato metálico.

El punto 17 es una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores, que comprende:
a) de 10 a 70 % en peso, de 10 a 60 % en peso, de 15 a 50 % en peso, de 15 a 40 % en peso, o incluso de 15 a 30 % en peso de una resina epoxídica;
b) de 10 a 50 % en peso, de 15 a 40 % en peso, o incluso de 15 a 30 % en peso de un agente de curado epoxídico que comprende al menos una amina cicloalifática;
c) de 5,5 a 6 % en peso de un catalizador de triflato metálico;
d) opcionalmente, de 0,1 a 5 % en peso, de 0,2 a 4 % en peso, de 0,3 a 4 % en peso, o incluso de 0,2 a 2 % en peso de una poliamida de ácido graso; y
e) opcionalmente, de 1 a 50 % en peso, de 2 a 40 % en peso, de 3 a 30 % en peso, o incluso de 5 a 20 % en peso de un material de relleno que comprende preferiblemente partículas huecas.

El punto 18 es un montaje de material compuesto que comprende una estructura de tipo sándwich provista de huecos, en donde al menos parte de los huecos se rellenan con una composición curable según cualquiera de los puntos anteriores.

El punto 19 es un montaje de material compuesto según el punto 18, en donde la estructura de tipo sándwich comprende una estructura de tipo panal de abeja.

El punto 20 es un montaje de material compuesto según cualquiera de los puntos 18 o 19, en donde la estructura de tipo sándwich se proporciona con una inserción.

El punto 21 es un montaje de material compuesto según el punto 20, en donde un hardware se inserta en la inserción.

El punto 22 es un montaje de material compuesto según el punto 21, en donde el hardware se selecciona del grupo de fijaciones mecánicas, en particular fijaciones mecánicas metálicas.

El punto 23 es un método de relleno de huecos en una estructura de tipo sándwich, que comprende las etapas de:
a) proporcionar una composición curable según cualquiera de los puntos 1 a 17;
b) rellenar al menos parte de los huecos comprendidos en la estructura de tipo sándwich con la composición curable; y
c) dejar que la composición curable cure.

El punto 24 es un método para rellenar huecos según el punto 23, en donde la estructura de tipo sándwich es una estructura de tipo panal de abeja.

El punto 25 es un método para moldear una inserción en una estructura de tipo sándwich, que comprende las etapas de:
a) proporcionar una inserción en una estructura de tipo sándwich;
b) opcionalmente, insertar un hardware en la inserción;
c) rellenar, al menos parcialmente, la inserción con una composición curable según cualquiera de los puntos 1 a 17; y
d) dejar que la composición curable cure en la inserción.

El punto 26 es un método para moldear una inserción según el punto 25, en donde la estructura de tipo sándwich es una estructura de tipo panal de abeja.

El punto 27 es un método para moldear una inserción en una estructura de tipo sándwich según cualquiera de los puntos 25 o 26, en donde el hardware se selecciona del grupo de fijaciones mecánicas, en particular fijaciones mecánicas metálicas.

El punto 28 es el uso de una composición curable según cualquiera de los puntos 1 a 17 para aplicaciones industriales, en particular para operaciones de fabricación y reparación en las industrias de la construcción, automoción, aeronáutica o aeroespacial.

El punto 29 es el uso de una composición curable según cualquiera de los puntos 1 a 17 para rellenar huecos en una estructura de tipo sándwich, en particular una estructura de tipo sándwich que comprende una estructura de tipo panal de abeja.

El punto 30 es el uso de una composición curable según cualquiera de los puntos 1 a 17 para moldear una inserción en una estructura de tipo sándwich, en particular una estructura de tipo panal de abeja, en donde un hardware se inserta preferiblemente en la inserción.

Ejemplos

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos. Estos ejemplos son meramente para fines ilustrativos, y no está previsto que sean limitantes del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Métodos de ensayo aplicados:

Resistencia a la compresión

Tras el curado, las probetas curadas se extrajeron del molde y se sometieron a un ensayo de compresión según el procedimiento ISO 604. Las probetas de ensayo se comprimieron hasta rotura a lo largo de su eje de 25 mm a una velocidad de 0,5 mm/min utilizando un equipo de tracción Zwick Model Z030 (Zwick GmbH & Co KG, Ulm, Alemania), equipado con una cámara de calentamiento. Se midió la resistencia a la compresión a temperatura ambiente (23 °C) y a 80 °C. Las probetas de ensayo se acondicionaron previamente en el equipo calentado durante al menos 30 minutos antes de ensayar a 80 °C. Se midieron al menos tres muestras de cada composición epoxídica y los resultados en MPa se promediaron y registraron.

Densidad

Tras el curado, las probetas curadas se extrajeron del molde y se registraron sus dimensiones exactas. Se pesó cada muestra y se calculó la densidad y se registró en gramos por cm^3.

Velocidad de extrusión

Un cartucho de 200 ml para composiciones 2K (Sulzer Mixpac AG, Haag, Suiza) se llena manualmente hasta 200 ml con las partes B y partes A en una relación de 2:1 en volumen. Una boquilla de mezclado del tipo MC 13-18 (mezclador 2K estático de Sulzer Mixpac AG, Haag, Suiza) se coloca en el cartucho. La boquilla de mezclado tiene una boquilla de salida circular que tiene un diámetro de 4,0 mm. El producto se extrude desde el cartucho utilizando una pistola de dispensación neumática. Se determina la velocidad de extrusión midiendo la cantidad extrudida aplicando una presión de 5 bares (500 kPa) durante 60 segundos. Las mediciones se realizan a temperatura ambiente. Cada composición se ensaya 3 veces y los resultados se expresan en g/min y representan el promedio de las tres mediciones.

Tiempo para alcanzar un valor Shore D ≥ 50 (min a 23 °C)

Tras la extrusión desde el cartucho de envase doble, la composición mezclada se coloca sobre un sustrato plano y el tiempo se ajusta a T_0. La dureza (expresada en unidades shore D) se mide cada 15 minutos según el método de ensayo de la ISO 868R. El tiempo al cual se alcanza un valor Shore D de al menos 50 se registra usando un cronómetro normal. Cada composición se ensaya 3 veces y los resultados se expresan en min y representan el promedio de las tres mediciones.

Ensayo de inflamabilidad F1

Se mide la inflamabilidad mediante un ensayo vertical a la llama de 60 min realizado sobre una resina epoxídica curada de 3 mm de espesor de acuerdo con FAR 25.853 (a) Apéndice F, Parte 1 & AITM 2.002A.

Materiales empleados:

ANCAMINE K54: Tris-2,4,6-dimetil amino metilfenol (Air Products and Chemicals, Inc., Allentown/PA/EE. UU.).
EPODIL 757: 1,4-ciclohexano dimetanol diglicidil éter (Air Products and Chemicals Inc., Allentown, PA / EE. UU.).
GLASS BUBBLES D32: partículas de fibra hueca, densidad 0,32 g/cc (3M Company, EE. UU.); Z-6040: silano epoxídico (Dow Corning, Alemania).
EPIKOTE 232: resina epoxídica de viscosidad baja-media consistente en una mezcla de resina de bisfenol A y bisfenol F (materiales de resolución avanzada).
DISPERLON 6500: poliamida no reactiva (King Industries, Norwalk, CT).
JEFFAMINE D-230: agente de curado de poliéter diamina (Huntsman).
VERSAMINE C31: agente de curado de amina cicloalifática (Cognis).
TTD: trioxatridecano diamina (BASF).
ANCAMID 910: poliamido amina (Air Products).
INTUMAX AC-2: agente intumescente ignífugo exento de halógenos basado en fosfato (Broadview Technologies Inc.).
EXOLIT EP 935D: ignífugo (Clariant).
BYK W9010: Éster de ácido fosfórico (BYK Chemie GmbH).
TRIFLATO DE CALCIO: comercializado por Sigma Aldrich.

Preparación de composiciones epoxídicas en dos partes:

Se prepararan las composiciones epoxídicas en dos partes de los ejemplos 1 y 2 y las de los ejemplos comparativos C-1 a C-6 según el procedimiento general como se ha reseñado para el ejemplo 1:

Preparación de la Parte A1 (Elemento de curación)

Se formula la Parte A1 mezclando en primer lugar el triflato de calcio con VERSAMINE C31 usando un mezclador de alta velocidad (mezclador DAC 150 FVZ Speed, Hauschild Engineering, Alemania) a 3000 rpm. Se añaden algunas burbujas de vidrio para facilitar la dispersión del triflato de calcio. Se repite la mezcla hasta que no sean visibles los cristales de triflato de calcio. A continuación, se añade el ANCAMINE K54 y la mezcla se mezcla durante 1 min a 3000 rpm. Como etapa final, la parte restante de las burbujas de vidrio se incorporan en 2 veces para asegurar una pasta homogénea. Una vez añadidas todas las materias primas, la mezcla se desgasifica y se carga en la primera unidad de un cartucho de envase doble. Se prepararan la parte A2 del ejemplo 2 y las partes A3 a A8 de los ejemplos comparativos C-1 a C-6 respectivamente de la misma manera con los ingredientes que se relacionan en la Tabla 1.

Preparación de la Parte B:

EPIKOTE 232 y DISPARLON 6500 se mezclan durante 1 min a 3000 rpm con un mezclador de alta velocidad (mexclador DAC 150 FVZ Speed, Hauschild Engineering). La mezcla se mantiene a continuación en un horno de aire en circulación a 90 °C durante 60 min. La mezcla se enfría a temperatura ambiente. Se añade BYK W9010 y

se mezcla durante 1 min. A esto le sigue la adición de EXOLIT OP 935D & INTUMAX AC y se mezcla durante 1 min a 3000 rpm. A continuación, se añade EPODIL 757 y el silano epoxídico, a continuación, se mezclan y homogeneizan. A continuación, se añaden burbujas de vidrio en 2 porciones y se mezclan hasta homogeneidad. Se carga la pasta homogénea en la segunda unidad del cartucho de envase doble anteriormente mencionado.

Mezcla de Parte A y Parte B y extrusión:

Un cartucho de envase doble (Sulzer Mixpac AG, Haag, Suiza) se llena manualmente hasta 200 ml con las partes B y partes A en una relación de 2:1 en volumen.

Una boquilla de mezclado del tipo MC 13-18 (Sulzer Mixpac AG con una apertura de 4,0 mm, Haag, Suiza) se coloca en el cartucho. Se extrude el producto del cartucho utilizando una pistola de dispensación neumática a una presión de 5 bares (500 kPa), directamente en el interior de un molde de silicio que tiene las dimensiones de 12,5 mm (altura) x 12,5 mm (anchura) x 25 mm (longitud) y que se abre sobre un lado mayor. A continuación, las unidades rellenas de dejan curar a temperatura ambiente (23 ℃ y 50 % de humedad relativa) durante 7 días.

Ejemplos:

Ejemplos 1 y 2 y ejemplos comparativos C-1 a C-6

En los ejemplos 1 y 2, se prepararan composiciones curables a partir de las partes A1 y A2, que comprenden amina cicloalifática y triflato de calcio en diferentes cantidades y Parte B, que comprende resina epoxídica. El ejemplo comparativo C-1 se prepara a partir de la Parte A3, que comprende amina cicloalifática y una baja cantidad de triflato de calcio, y Parte B, que comprende resina epoxídica. Los ejemplos comparativos C-2 y C-3 se preparan con las partes A4 y A5, que comprenden poliéter diamina, en lugar de amina cicloalifática, y triflato de calcio. El ejemplo comparativo C-4 se prepara con la parte A6, que comprende poliamidoamina, en lugar de amina cicloalifática, y triflato de calcio. Los ejemplos comparativos C-5 y C-6 se preparan con las partes A7 y A8, que comprenden amina cicloalifática y nitrato de calcio, en lugar de triflato de calcio. Los ingredientes y sus cantidades en las partes A y B se indican en las Tablas 1 y 2. Las composiciones curables se preparan mezclando las partes A y B respectivas en un cartucho de envase doble de 200 ml. La extrusión, curación y examen de las muestras se llevan a cabo según los procedimientos generales proporcionados anteriormente. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Tabla 1: Composición de la parte A.

Ingredientes (en % en peso)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
VERSAMINE C31	51	51	51	0	0	0	51	51
JEFFAMINE D230	0	0	0	51	0	0	0	0
TTD	0	0	0	0	51	0	0	0
ANCAMID 910	0	0	0	0	0	51	0	0
TRIFLATO DE CALCIO	11	8	5	11	11	11	0	0
NITRATO DE CALCIO	0	0	0	0	0	0	11	13
ANCAMINE K54	15	15	15	15	15	15	15	15
BURBUJAS DE VIDRIO D32	23	26	29	23	23	23	23	21
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 2: Composición de la parte B.

Ingredientes (en % en peso)	B
EPIKOTE 232	39
EPODIL 757	8
BURBUJAS DE VIDRIO D32	20
Z-6040	2,5
DISPARLON 6500	1
BYK W9010	1,5
INTUMAX AC	8
EXOLIT OP 935D	20
TOTAL	100

Tabla 3: Propiedades de las resinas epoxídicas curadas.

Prueba	EJ 1 (B/A1)	EJ 2 (B/A2)	C-1 (B/A3)	C-2 (B/A4)	C-3 (B/A5)	C-4 (B/A6)	C-5 (B/A7)	C-6 (B/A8)
Densidad tras curado (g/cc)	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66

Velocidad de extrusión de cartucho de env. doble (g/min)	60	ND	ND	65	35	NE	35	NE
Tiempo para alcanzar Shore D ≥50 (min a 23 °C)	45	60	90	240	120	ND	140	120 (*)
Resistencia a la compresión a 23 °C (MPa)	55	ND	ND	22	14	ND	51	ND
Resistencia a la compresión a 80 °C (MPa)	10	ND	ND	ND	ND	ND	8	ND
Ensayo de inflamabilidad F1	Superado	ND	ND	ND	ND	ND	Superado	ND

Notas: ND: no determinado
NE: no extrudable
(*) Mezclado manualmente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende:

a) una resina epoxídica;
b) un agente de curado epoxídico que comprende al menos una amina cicloalifática;
c) al menos 5,5 % en peso de un catalizador de triflato metálico;
d) opcionalmente, una poliamida de ácido graso; y
e) opcionalmente, un material de relleno.

2. Una composición curable según la reivindicación 1, que comprende al menos 6 % en peso de un catalizador de triflato metálico.

3. Una composición curable según cualquiera de la reivindicación 1 o 2, que comprende menos de 15 % en peso, menos de 12 % en peso, menos de 10 % en peso, o incluso menos de 8 % en peso de un catalizador de triflato metálico.

4. Una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador de triflato metálico se selecciona del grupo que consiste en triflato de calcio, triflato de magnesio, triflato de litio, triflato de lantano, y cualquier combinación o mezclas de los mismos.

5. Una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador de triflato metálico se selecciona del grupo que consiste en triflato de calcio y triflato de magnesio.

6. Una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador de triflato metálico comprende triflato de calcio.

7. Una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la amina cicloalifática se selecciona del grupo que consiste en 1,4-diaminociclohexano; 4,4'-diaminodiciclohexilmetano; 1,3-diaminociclopentano; 4,4'-diaminodiciclohexilsulfona; 4,4'-diamino-diciclohexil-propano-1,3; 4,4'-diamino-diciclohexil-propano-2,2; 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano; 3-aminometil-3,3,5-trimetil ciclohexilamina (Isoforona diamina); aminometil triciclodecano; y cualquier combinación o mezclas de los mismos.

8. Una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que proporciona un tiempo para alcanzar un valor Shore D ≥ 50 de menos de 90 min, menos de 80 min, menos de 70 min, menos de 60 min, o incluso menos de 50 min, cuando se mide a 23 ℃ según el método de ensayo descrito en la sección experimental.

9. Una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una velocidad de extrusión de al menos 20 g/min, al menos 30 g/min, al menos 40 g/min, al menos 50 g/min, o incluso al menos 60 g/min, cuando se extrude a una temperatura de 23 ℃ y una presión de 5 bares (500 kPa) durante 60 segundos a través de una abertura circular que tiene un diámetro de 4,0 mm.

10. Una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una resistencia a la compresión a 23 ℃ de al menos 30 MPa, al menos 40 MPa, o incluso al menos 50 MPa, cuando se mide según el método de ensayo descrito en la sección experimental.

11. Una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:

a) de 10 a 70 % en peso, de 10 a 60 % en peso, de 15 a 50 % en peso, de 15 a 40 % en peso, o incluso de 15 a 30 % en peso de una resina epoxídica;
b) de 10 a 50 % en peso, de 15 a 40 % en peso, o incluso de 15 a 30 % en peso de un agente de curado epoxídico que comprende al menos una amina cicloalifática;
c) de 5,5 a 6 % en peso de un catalizador de triflato metálico;
d) opcionalmente, de 0,1 a 5 % en peso, de 0,2 a 4 % en peso, de 0,3 a 4 % en peso, o incluso de 0,2 a 2 % en peso de una poliamida de ácido graso; y
e) opcionalmente, de 1 a 50 % en peso, de 2 a 40 % en peso, de 3 a 30 % en peso, o incluso de 5 a 20 % en peso de un material de relleno que comprende preferiblemente partículas huecas.

12. Un método para rellenar huecos en una estructura de tipo sándwich, que comprende las etapas de:

a) proporcionar una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;
b) rellenar al menos parte de los huecos comprendidos en la estructura de tipo sándwich con la composición curable; y
c) dejar que la composición curable cure.

13. Un método para rellenar huecos según la reivindicación 12, en donde la estructura de tipo sándwich comprende una estructura de tipo panal de abeja.

14. Uso de una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para aplicaciones industriales, en particular para operaciones de fabricación y reparación en las industrias de la construcción, automoción, aeronáuticas o aeroespaciales.

15. Uso de una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para moldear una inserción en una estructura de tipo sándwich, en particular una estructura de tipo panal de abeja, en donde un hardware se inserta preferiblemente en la inserción.