(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 673 735**

(51) Int. CI.:

C08G 59/56 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2013 E 13174287 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2818492**

(54) Título: **Uso de composiciones adhesivas basadas en epóxido para rellenar huecos**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2018

(73) Titular/es:

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (100.0%)
3M Center, 2501 Hudson Road, P.O. Box 33427
Saint Paul, Minnesota 55133-3427, US

(72) Inventor/es:

ELGIMIABI, SOHAIB y
AUDENAERT, FRANS

(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

Uso de composiciones adhesivas basadas en epóxido para rellenar huecos

Campo

La presente descripción se refiere a composiciones epoxídicas curables que son útiles como materiales de calzo curables de piezas ensambladas de un montaje, así como métodos para calzar huecos residuales entre al menos dos piezas ensambladas de un montaje y a artículos que comprenden tales montajes.

Antecedentes

Los calzos se utilizan en muchos aspectos de las operaciones de ensamblaje para colocar y rellenar huecos residuales entre piezas ensambladas. La necesidad de calzo es especialmente importante en las operaciones de ensamblaje de la industria aeroespacial, debido a los estrictos requisitos de tolerancia y la necesidad de eliminar huecos en las interfases. Los calzos sólidos, en algunos casos, se fabrican del mismo material que las piezas de la interfase. Los calzos estratificados desprendibles puedenl estar hechos de capas de aluminio que se pueden retirar una por una hasta que se logra un buen ajuste. Los materiales de calzo curable pueden ser especialmente útiles para rellenar interfases irregulares o cónicas. Se ha descrito una formulación de calzo líquido en dos partes, por ejemplo, en la patente US-2010/0203249A1.

Sumario

En un aspecto, se proporciona el uso de una composición curable que comprende al menos una resina epoxídica y al menos una composición curativa epoxídica como calzo curable para rellenar huecos entre dos piezas ensambladas de un montaje, en donde la composición epoxídica curativa comprende al menos una primera y una segunda sustancia curativa en donde la primera sustancia curativa se selecciona de una amina cíclica que tiene al menos un grupo amino primario ($-NH_2$) y una segunda sustancia curativa seleccionada de al menos un poliéter de poliamina que comprende al menos una unidad de poliéter y separado de la misma por un grupo enlazador al menos una unidad de poliamina y que además comprende al menos un resto aminoalquilo en el extremo que está ramificado y comprende un grupo amino primario ($-NH_2$) y una ramificación alquilo en una posición α, β o γ con respecto al grupo amino primario en donde la ramificación alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

En otro aspecto se proporciona un método de rellenado de al menos un hueco residual entre al menos dos piezas ensambladas que comprende

a) proporcionar la composición curable

b) aplicar la composición curable al hueco y

c) curar la composición,

y, opcionalmente, lijar la composición curada, y, opcionalmente, revestir la composición curada con un revestimiento protector o una pintura.

En otro aspecto, se proporciona un artículo que comprende un montaje que contiene al menos dos piezas ensambladas en donde al menos un hueco entre las piezas ensambladas se rellena con una composición obtenida mediante el curado de la composición curable.

Descripción detallada

Antes de que se explique cualquiera de las realizaciones de esta descripción con detalle, se entenderá que la descripción no está limitada en su aplicación a los detalles de construcción y la disposición de los componentes expuesta en la siguiente descripción. La invención es capaz de otras realizaciones y se puede poner en práctica o se puede realizar de diversas maneras. 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. El uso de “un” o “uno” pretende incluir “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.

En lo sucesivo hay composiciones curables adecuadas para aplicaciones de calzo, en particular huecos entre componentes ensamblados que son parte de una aeronave o un edificio. Las composiciones curables contienen una composición curativa y una composición epoxídica.

Las composiciones curables pueden proporcionarse como composiciones de dos componentes, con una primera parte que contiene la composición curativa y una segunda parte que contiene la composición epoxídica. Las dos partes pueden proporcionarse y mantenerse por separado y pueden combinarse para proporcionar la composición curable.

Composiciones curativas

Las composiciones curativas contienen una combinación de sustancias curativas y, de forma más precisa, contienen al menos una primera y una segunda sustancia curativa según se describe en la presente memoria. La primera sustancia curativa puede estar presente en una cantidad superior a la segunda sustancia curativa, basada en las cantidades molares o en una base de peso, pero preferiblemente basada en cantidades molares. Las sustancias curativas primera y segunda contienen al menos un grupo amino primario (grupos $-NH_2$) en una posición terminal. En realizaciones preferidas, las sustancias curativas primera y segunda contienen al menos dos grupos amino primarios en una posición terminal.

Primeras sustancias curativas

Las primeras sustancias curativas son cíclicas, lo que significa que contienen al menos un resto cíclico, preferiblemente un resto cíclico alifático. El resto cíclico puede estar sustituido por grupos amino primarios, es decir, los grupos amino primarios pueden estar unidos directamente al anillo. Preferiblemente, el resto cíclico está sustituido por uno o más restos que tienen el grupo amino primario, preferiblemente en una posición terminal. Ese resto puede ser, por ejemplo, un grupo aminoalquilo lineal o ramificado, preferiblemente con el grupo amino primario en la posición terminal. Preferiblemente, las primeras sustancias curativas no son aromáticas, por lo que se entiende que no contienen ningún grupo aromático.

Las primeras sustancias curativas contienen al menos uno, preferiblemente al menos dos grupos amino primarios (grupos $-NH_2$) en una posición terminal. Las realizaciones más preferidas contienen dos grupos amino primarios y ambos están en la posición terminal de la molécula. El al menos un resto cíclico es de forma típica un anillo de cinco o seis miembros, que puede ser un anillo de hidrocarburo o de heterohidrocarburo. El anillo de heterohidrocarburo contiene de forma típica uno, o más de un heteroátomo seleccionado de átomos de nitrógeno y oxígeno. Los ejemplos de primeras sustancias curativas adecuadas incluyen ciclohexanos que contienen uno o más grupos amino primarios en el extremo y/o restos aminoalquilo con uno o más grupos amino primarios en el extremo, piperazinas que contienen uno o más grupos amino primarios en el extremo y/o restos aminoalquilo con uno o más grupos amino primarios en el extremo, y morfolinas que contienen uno o más grupos amino primarios y/o aminoalquilo en el extremo con grupos amino primarios en el extremo. Los ejemplos particulares incluyen bis o tris aminoalquilpiperazinas o morfolinas. Los ejemplos específicos incluyen 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (también denominado isoforona diamina) y N,N-bis(3-aminopropil)-piperacina.

Las primeras sustancias curativas pueden ser (poli)aminas cíclicas alifáticas como se ha descrito anteriormente o pueden ser aductos de dichas poliaminas cíclicas alifáticas con una o más resinas epoxídicas, con la condición de que las poliaminas cíclicas alifáticas se utilicen en exceso molar para garantizar que los aductos contienen al menos dos grupos amino primario, preferiblemente en una posición terminal del aducto. Preferiblemente, la resina epoxídica utilizada para formar el aducto es igual o similar a una de las resinas epoxídicas usadas en el componente epoxídico. Por ejemplo, la primera sustancia curativa es una diamina y se hace reaccionar con una resina epoxídica que tiene dos grupos glicidilo para formar un aducto, la primera sustancia curativa primaria se puede usar en una relación molar de diamina a resina epoxídica superior o igual a 2:1 para formar un aducto que contiene amina que tiene dos grupos amino. A menudo se utiliza un exceso molar de la amina de manera que el primer agente curativo primario incluya el aducto que contiene amina junto con amina curativa libre (sin reaccionar). Por ejemplo, la relación molar de la amina curativa a resina epoxídica con dos grupos glicidilo puede ser superior a 2,5:1, superior a 3:1, superior a 3,5:1, o superior a 4:1.

Segundas sustancias curativas

Las segundas sustancias curativas son poliéteres de poliamina que contienen al menos una poliamina y una unidad de poliéter separadas entre sí, por ejemplo, por una unidad enlazadora. La unidad enlazadora puede contener una funcionalidad amida (-HN(C=O)-). Las unidades poliamina, poliéter o amida y combinaciones de las mismas pueden ser unidades repetitivas. Por lo tanto, las segundas sustancias curativas se pueden denominar también poliéteres de poliamina (poli)amida.

Las unidades de poliamina pueden ser unidades de polialquileno, por ejemplo, las representadas mediante la fórmula general $-[R^1NH]_n-$ en donde R^1representa un grupo bivalente sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado, seleccionado de alquileno o arileno, preferiblemente alquileno, y en particular etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, iso-butileno, terc-butileno o combinaciones de los mismos de, por ejemplo la unidad de poliéter puede contener unidades etamina ($-[CH_2CH_2NH]-$) y propamina (p.ej. $-[CH_2CH_2CH_2NH]-$), y n es un número entero superior a 1. Por ejemplo, n es un número entero de 2 a 200, preferiblemente de 2 a 150, más preferiblemente de 3 a 10.

Las unidades de poliéter se pueden representar mediante la fórmula general $-[R^2O]_n-$ en donde R^2 representa un grupo bivalente sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado, seleccionado de alquileno o arileno, preferiblemente alquileno, y en particular etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, iso-butileno, terc-butileno o combinaciones de los mismos de, por ejemplo la unidad de poliéter puede contener unidades etoxi ($-[CH_2CH_2O]-$)

y propoxi (p. ej. –[$CH_2CH_2CH_2O$]-), y n es un número entero superior a 1. Por ejemplo, n es un número entero de 2 a 200, preferiblemente de 2 a 150, más preferiblemente de 3 a 10.

Las segundas sustancias curativas además comprenden al menos un grupo amino primario en el extremo, más preferiblemente, dos grupos amino primarios en el extremo que están estéricamente impedidos. En realizaciones preferidas, el grupo amino estéricamente impedido está estéricamente impedido por una ramificación alquilo de C_1 a C_6. Preferiblemente, la ramificación alquilo está en la posición α, β o γ respecto al grupo amino primario. Por lo tanto, las segundas sustancias curativas se pueden denominar también compuestos ramificados. La ramificación alquilo puede ser lineal o ramificado o cíclico. La posición α, β o γ respecto al grupo amino primario, como se menciona en la presente memoria, indica el átomo de carbono al cual está unido el grupo -NH_2 (posición alfa); el carbono adyacente al átomo de carbono al cual está unido el grupo -NH_2 (posición beta); y el átomo de carbono adyacente al carbono en la posición beta (posición gamma). En realizaciones preferidas, las segundas sustancias curativas primarias contienen al menos una terminación seleccionada de terminaciones isopropilamino, terminaciones sec-butilamino o terminaciones terc-butilamino.

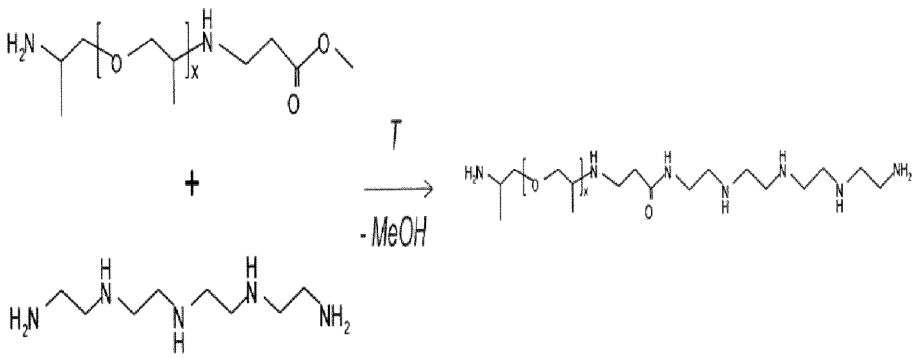
Las segundas sustancias curativas primarias son preferiblemente no aromáticas.

Las segundas sustancias curativas adecuadas según la presente descripción se obtienen mediante una reacción de dos etapas de una polieteramina con un acrilato de alquilo y una polialquilenimina, mientras que la polieteramina y la polialquilenimina tienen al menos un grupo amino primario o secundario. El primer paso comprende la reacción de la polieteramina con el acrilato de alquilo y la segunda etapa comprende la reacción de la polialquilenimina con el producto de la primera etapa, como se describe en EP 2 495 271 A1 de F. Audenait, que se ha incorporado como referencia en la presente memoria. La amina resultante puede someterse nuevamente a una reacción con un arilato de alquilo según la primera etapa seguida de una reacción de una polialquilenimina, una polieteramina o una premezcla de las mismas para introducir unidades de poliéter o unidades de poliamina repetitivas.

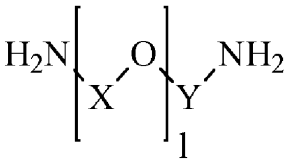
La primera etapa de reacción se puede llevar a cabo mediante una adición de aza-Michael y/o la segunda etapa se puede llevar a cabo como una reacción de condensación. La reacción se puede representar mediante el siguiente esquema:

Etapa 1

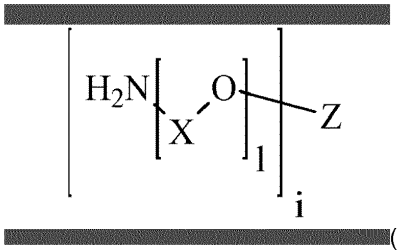
Etapa 2



Según una realización preferida de la presente invención, la polieteramina tiene la fórmula general (Ia) o (Ib)



(Ia)



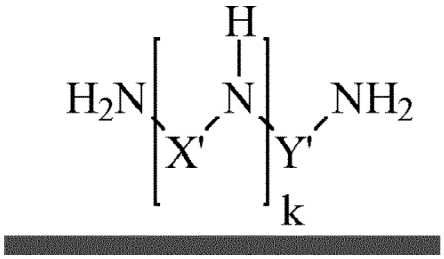
(Ib)

siendo x e Y independientemente un grupo bivalente sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado seleccionado de alquileno o arileno, en especial etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, isobutileno, terc-butileno, fenileno, tolileno o xilileno, siendo Z un alquilo o resto arilo i-valente sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado, siendo i un número entero de 1 a 5, preferiblemente 2 o 3, y siendo l un número entero de 2 a 200, preferiblemente, de 2 a 150, más preferiblemente, de 3 a 10. Se entiende que X puede denotar grupos diferentes en la misma molécula. Por ejemplo, X puede ser etilo e isopropilo, de manera que la polieteramina tiene una cadena principal de poliéter del tipo (Et-O)n-(iProp)m.

Las polieteraminas especialmente útiles incluyen las comercializadas con el nombre comercial JEFFAMINE de Huntsman. Estas polieteraminas pueden ser lineales, ramificadas o pueden tener también una estructura tipo peine. Los ejemplos incluyen la serie JEFFAMINE D lineal, como D-230, D-400, D-2000 y D-4000, mientras que el número proporciona el peso molecular aproximado de la sustancia respectiva. Otros ejemplos incluyen la serie JEFFAMINE ED que difiere de la serie JEFFAMINE D en que la cadena de polieteralquileno está compuesta por dos grupos éter diferentes, especialmente, grupos etil éter e isopropil éter. Según una realización preferida, la polieteramina comprende al menos un grupo que permanece en el extremo (es decir, terminal) isopropilamina, isobutilamina o terc-butilamina.

Los ejemplos de acrilatos de alquilo adecuados incluyen los que tienen un resto alquilo de hasta 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono. Más preferiblemente, el resto alquilo es un grupo metilo o etilo.

Los ejemplos adecuados de polialquilenimina adecuada en la reacción incluyen polialquileniminas que tienen la fórmula general (II):



siendo X' e Y' independientemente un grupo bivalente ramificado o no ramificado seleccionado de alquileno o arileno, en particular etileno, n-propileno, i-propileno, butileno, i-butileno, fenileno, tolileno o xilileno, y siendo k un número entero de 2 a 100, preferiblemente, de 3 a 10.

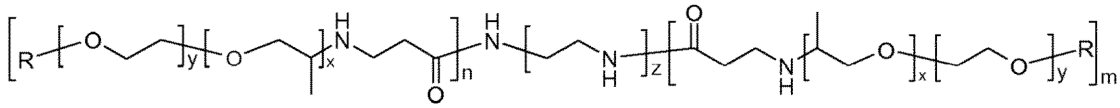
En una realización preferida, la relación molar de polieteramina:acrilato de alquilo está comprendida de 10 : 1 a 1 : 4, especialmente de 2 : 1 a 1 : 3 y/o la relación de acrilato de alquilo : polialquilenimina está comprendida de 5 : 1 a 1 : 1, especialmente de 3 : 1 a 1 : 1.

Cuando las relaciones se seleccionan como números no enteros, la reacción dará como resultado mezclas de moléculas sustituidas de forma diferente. Por ejemplo, una relación de polieteramina : acrilato de alquilo de 1 : 1,2 conduce a una mezcla de aductos, en la que aproximadamente 80 % de la polieteramina está en forma de aducto con una molécula de

acrilato de alquilo y el 20 % restante con dos moléculas de acrilato de alquilo, sin considerar las posibles reacciones secundarias. Esto conduce a mezclas de poliéter-amidoaminas sustituidas de forma diferente. Las propiedades del agente de curado resultante pueden modificarse de manera flexible al variar las relaciones de los reactivos.

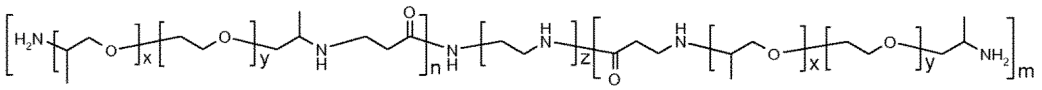
Se entiende que también se pueden usar mezclas de polieteraminas o polialquileniminas lo que, sin embargo, produce mezclas de reacción complejas. Sin embargo, también pueden utilizarse dichas mezclas de reacción complejas.

En realizaciones particulares, la segunda sustancia curativa se representa por una estructura seleccionada de las fórmulas (III) - (V). El poliéter de poliamina poliamida según la fórmula (III) se representa mediante la estructura general:



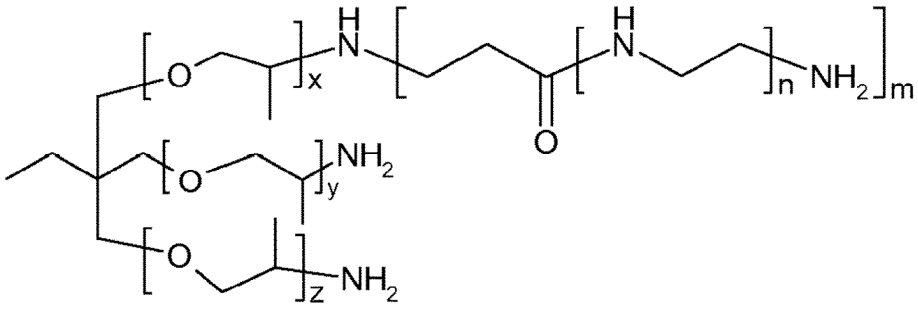
siendo x un número entero de 1 - 200, siendo y un número entero de 0-200 y siendo z un número entero de 1 a 100. R representa, independientemente, un resto alquilo monovalente con un grupo amino primario. De forma típica, R contiene de 1 a 10 átomos de carbono. El resto alquilo puede ser lineal o ramificado, pero al menos un resto R está ramificado y comprende una ramificación alquilo en una posición α, β o γ respecto al grupo amino primario en donde la ramificación alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados de restos amino ramificados incluyen iso-propilamina, sec-butilamina o terc-butilamina. En la fórmula (III), m y n son números enteros incluido 0 y se entiende que indican que el resto en particular puede ser una unidad repetitiva. Se entiende que en el caso de unidades repetitivas (es decir, n o m es superior a 1) R está sustituido en las unidades repetitivas por R' que es idéntico al grupo R del extremo salvo que hay un -NH- análogo de R. Por ejemplo, si R es NH_2-CH_2-CH_2- en la posición terminal R' será -NH-CH_2-CH_2-. Cuando n o m representan 0, la unidad n o m respectiva está sustituida por un átomo de H. En cualquier caso n y m no pueden ser 0 al mismo tiempo. En las realizaciones preferidas, n y m representan 1.

El poliéter de poliamina (poli)amida según la fórmula (IV) se representa mediante la estructura general:



teniendo x, y, z, m, n el significado que se ha descrito anteriormente para la fórmula (III). En caso de unidades repetitivas, el grupo del extremo -NH_2 se sustituye en las unidades repetitivas por un grupo -NH-.

El poliéter de poliamina según la fórmula (V) se representa mediante la estructura general:



siendo x, y, z un número entero de 0-200, y siendo n un número entero de 1-100 y teniendo m el significado que se ha descrito anteriormente en la fórmula (III), excepto que m no es 0. En caso de unidades repetitivas -NH_2 se sustituye en la unidad repetitiva por -NH-.

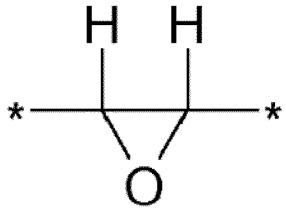
Las composiciones curables proporcionadas en la presente memoria contienen habitualmente al menos 3 por ciento en peso de la composición curativa (combinación de las sustancias curativas primera y secundaria primaria) basado en el peso total de la composición curable. Por ejemplo, la composición curable total puede contener al menos 3 por ciento en peso, al menos 5 por ciento en peso, o al menos 10 por ciento en peso de la composición curativa. La composición curable, de forma típica, incluye hasta 35 por ciento en peso, hasta 25 por ciento en peso, hasta 20 por ciento en peso, o hasta 15 por ciento en peso de la composición curativa. Por ejemplo, la composición curable puede contener de 3 a 35 por ciento en peso, de 3 a 25 por ciento en peso, de 3 a 20 por ciento en peso, de 3 a 15 por ciento en peso, de 3 a 10 por ciento en peso, de 5 a 35 por ciento en peso, de 5 a 25 por ciento en peso, de 5 a 20 por ciento en peso, o de 5 a 15 por ciento en peso de la composición curativa.

Composiciones epoxídicas

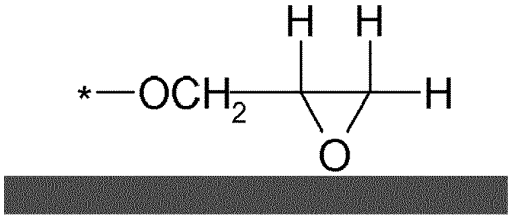
Las sustancias epoxídicas curativas se pueden combinar con un componente epoxídico para proporcionar una composición curable. Los componentes epoxídicos comprenden una o más resinas epoxídicas aromáticas.

Resinas epoxídicas aromáticas

Las resinas epoxídicas aromáticas contienen al menos un grupo funcional epoxi (es decir, grupo oxirano) por molécula. Como se utiliza en la presente memoria, el término grupo oxirano se refiere al siguiente grupo divalente según la fórmula (VI):



Los asteriscos indican un sitio de unión del grupo oxirano a otro grupo. Si el grupo oxirano está en la posición terminal de la resina epoxi, el grupo oxirano está unido de forma típica a un átomo de hidrógeno (es decir, * se sustituye por H). Frecuentemente, este grupo oxirano del extremo forma parte de un grupo éter glicidílico (Fórmula (VII)):



Frecuentemente, la resina epoxídica tiene al menos un grupo oxirano por molécula y frecuentemente tiene al menos dos grupos oxirano por molécula. Por ejemplo, la resina epoxídica puede tener de 1 a 10, de 2 a 10, de 1 a 6, de 2 a 6, de 1 a 4, o de 2 a 4 grupos oxirano por molécula. Los grupos oxirano suelen formar parte de un grupo glicidilo y las resinas son éteres glicidílicos.

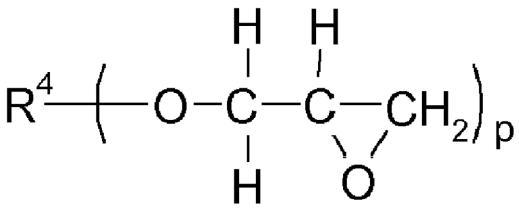
Las resinas epoxídicas pueden ser un solo material o una mezcla de materiales seleccionados para proporcionar las características de viscosidad deseadas antes del curado. Si la resina epoxídica es una mezcla de materiales, al menos una de las resinas epoxídicas de la mezcla se selecciona de forma típica para que tenga al menos dos grupos oxirano por molécula. Por ejemplo, una primera resina epoxídica de la mezcla puede tener de dos a cuatro grupos oxirano y una segunda resina epoxídica de la mezcla puede tener de uno a cuatro grupos oxirano. En algunos de estos ejemplos, la primera resina epoxídica es un primer éter glicidílico con de dos a cuatro grupos glicidilo por molécula y la segunda resina epoxídica es un segundo éter glicidílico con de uno a cuatro grupos glicidilo por molécula.

Las resinas epoxídicas son preferiblemente aromáticas. Esto significa que la parte de la molécula de resina epoxídica que no es un grupo oxirano (es decir, la molécula de resina epoxídica menos los grupos oxirano) puede contener uno o más grupos aromáticos.

El peso molecular promedio en peso es normalmente de al menos 100 gramos/mol, al menos 150 gramos/mol, al menos 175 gramos/mol, al menos 200 gramos/mol, al menos 250 ppm/mol o al menos 300 gramos/mol. El peso molecular promedio en peso puede ser de hasta aproximadamente 50.000 gramos/mol o incluso mayor para resinas epoxídicas poliméricas. El peso molecular promedio en peso es frecuentemente de hasta 40.000 gramos/mol, hasta 20.000 gramos/mol, hasta 10.000 gramos/mol, hasta 5000 gramos/mol, hasta 3000 gramos/mol, o hasta 1000 gramos/mol. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso puede estar en el intervalo de 100 a 50.000 gramos/mol, en el intervalo de 100 a 20.000 gramos/mol, en el intervalo de 10 a 10.000 gramos/mol, en el intervalo de 100 a 5000 gramos/mol, en el intervalo de 200 a 5000 gramos/mol, en el intervalo de 100 a 2000 gramos/mol, en el intervalo de 200 a 2000 gramos/mol, en el intervalo de 100 a 1000 gramos/mol, o en el intervalo de 200 a 1000 gramos/mol.

Las resinas epoxídicas adecuadas son, de forma típica, un líquido a temperatura ambiente (p. ej., aproximadamente 20 °C y 0,1 MPa (1 bar)). Sin embargo, también se pueden utilizar resinas epoxídicas que se

pueden disolver en un disolvente adecuado. En la mayoría de las realizaciones, la resina epoxídica es un éter glicidílico. Las resinas epoxídicas de éter glicidílico ilustrativas pueden tener la Fórmula (VIII):



En la Fórmula (VIII), el grupo R^4 es un resto p-valente que es aromático o contiene una o más unidades aromáticas, de forma típica unidades repetitivas. Aunque la variable p puede ser cualquier número entero adecuado superior o igual a 1, p es frecuentemente un número entero en el intervalo de 2 a 4.

Las resinas epoxídicas pueden prepararse, por ejemplo, mediante la reacción de un compuesto aromático que tiene al menos dos grupos hidroxilo con un exceso de epiclorhidrina para generar la funcionalidad de éter glicidílico. Los ejemplos de compuestos aromáticos útiles que tienen al menos dos grupos hidroxilo incluyen resorcinol, catecol, hidroquinona, p',p-dihidroxidibencilo, p',p-dihidroxifenilsulfona, p',p-dihidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxifenilsulfona, y p,p'-dihidroxibenzofenona. Otros ejemplos incluyen los isómeros 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4', y 4,4' de dihidroxifenilmetano, dihidroxifenildimetilmetano, dihidroxifeniletilmetilmetano, dihidroxifenilmetilpropilmetano, dihidroxifeniletilfenilmetano, dihidroxifenilpropilenfenilmetano, dihidroxifenilbutilfenilmetano, dihidroxifeniltoliletano, dihidroxifeniltolilmetilmetano, dihidroxifenildiciclohexilmetano, y dihidroxifenilciclohexano. Muchas resinas epoxídicas de éter glicidílico comerciales incluyen resinas epoxídicas de éter glicidílico basadas en bisfenol A o bisfenol F.

Los ejemplos de fenoles trihidroxilados incluyen tris(hidroxilfenil)metano.

En algunas realizaciones la resina epoxídica es un novolacepoxídico. Los novolacsepoxídicos son el producto de reacción de un agente introductor de grupos epoxídicos, tales como, por ejemplo, epiclorhidrina, con un producto de condensación de un fenol mono-, di- o polihidroxilados (que pueden estar sustituidos con alquilo (p. ej. cresol) o no sustituido) y un aldehído, tal como, por ejemplo, formaldehído. Los novolacsepoxídicos típicos son polímeros que contienen grupos de éter glicidílicoy además, comprenden unidades repetitivas derivadas de bisfenol F u otro producto de reacción de un fenol con un aldehído. El fenol puede ser monohidroxilado, dihidroxilado o trihidroxilado y puede estar no sustituido o sustituido con alquilo.

Algunas resinas epoxídicas de éter diglicidílico comerciales de Fórmula (VIII) se derivan de bisfenol A. Los ejemplos incluyen las comercializadas con la denominación comercial EPON (p. ej., EPON 828, EPON 872, y EPON 1001) de Hexion Specialty Chemicals, Inc. de Houston, TX, las comercializadas con la denominación comercial DER (p. ej., DER 331, DER 332 y DER 336) de Dow Chemical Co. en Midland, MI, y las comercializadas con la denominación comercial EPICLON (p. ej., EPICLON 850) de DainipponInk and Chemicals, Inc. de Chiba, Japón. Otras resinas epoxídicas de éter diglicidílico comerciales se derivan de bisfenol F. Los ejemplos incluyen las comercializadas con la denominación comercial DER (p. ej., DER 334) de Dow Chemical Co. y las comercializadas con la denominación comercial EPICLON (p. ej., EPICLON 830) de DainipponInk and Chemicals, Inc.

Los éteres glicidílicos de fenoles trihidroxilados (por ejemplo, trishidroxifenilmetano) se comercializan, por ejemplo, con la denominación comercial TACTIX de Ciba Specialty Chemicals, Suiza.

En una realización preferida de la presente descripción la resina epoxídica se selecciona de un diglicidiléter de bisfenol A, éter diglicidílico del bisfenol F y combinaciones de los mismos y mezclas de los mismos. En otra realización preferida la resina epoxídica es un tris(hidroxifenil)metano glicidil éter. En otra realización preferida la composición epoxídica comprende una combinación de un tris(hidroxifenil)metano glicidil éter y un bisfenol A glicidil éter y/o bisfenol F glicidil éter.

La composición epoxídica contiene, frecuentemente, una mezcla de resinas epoxídicas. Por ejemplo, las resinas epoxídicas pueden seleccionarse para ser una mezcla que proporcione las características deseadas de viscosidad o flujo antes del curado. La mezcla puede ser una mezcla de resinas epoxídicas aromáticas o una mezcla de una o más resinas aromáticas y una o más resinas epoxídicas no aromáticas.

La composición curable incluye, de forma típica, al menos 20 por ciento en peso de resina epoxídica basado en un peso combinado de la primera parte y la segunda parte de las composiciones bicomponentes (es decir, sobre la base del peso total de la composición curable). Por ejemplo, la composición curable puede incluir al menos 25 por ciento en peso, al menos 30 por ciento en peso, al menos 40 por ciento en peso, o al menos 50 por ciento en peso de resina epoxídica. La composición curable con frecuencia incluye hasta 90 por ciento en peso de resina epoxídica. Por ejemplo, la composición curable puede incluir hasta 80 por ciento en peso, hasta 75 por ciento en peso, hasta 70 por ciento en peso, hasta 65 por ciento en peso, o hasta 60 por ciento en peso de resina epoxídica. Algunas composiciones curables ilustrativas contienen de 20 a 90 por ciento en peso, 20 a 80 por ciento en peso, 20 a 70 por

ciento en peso, 30 a 90 por ciento en peso, 30 a 80 por ciento en peso, 30 a 70 por ciento en peso, 30 a 60 por ciento en peso, 40 a 90 por ciento en peso, 40 a 80 por ciento en peso, 40 a 70 por ciento en peso, 50 a 90 por ciento en peso, 50 a 80 por ciento en peso, o 50 a 70 por ciento en peso de resina epoxídica.

Aditivos

Las composiciones curables pueden contener aditivos. Los aditivos pueden ser parte de la composición curativa o parte de la composición de resina epoxídica o de ambas. Los aditivos que son reactivos con resinas epoxídicas se añaden de forma típica a las composiciones curativas y los aditivos que pueden ser reactivos con los agentes curativos se pueden añadir a la composición de resina epoxídica para evitar reacciones prematuras. Los aditivos que no reaccionan con las resinas epoxídicas o con los agentes curativos pueden formar parte de las composiciones curativas o las composiciones de resina epoxídica o de ambas. Los aditivos típicos incluyen agentes curativos adicionales, catalizadores curativos, diluyentes reactivos, cargas, desecantes, pigmentos, promotores de adhesión, agentes de sustitución de aceite, agentes mojantes y agentes de endurecimiento, agentes ignífugos y agentes tixotrópicos. Las cantidades útiles pueden ser las indicadas por los respectivos proveedores o como es conocido en la técnica.

Agentes curativos adicionales

Las composiciones curables pueden comprender agentes curativos adicionales. Los agentes curativos adicionales pueden comprender sustancias curativas secundaris. Frecuentemente, estas sustancias curativas secundarias son imidazoles o sales de los mismos, imidazolinas o sales de las mismas, o fenoles sustituidos con grupos amino terciarios. Los ejemplos incluyen los descritos, por ejemplos, para la Fórmula (IXa) de la patente EP-2495271 A1, de F. Audenaert. Una sustancia curativa secundaria ilustrativa es tris-2,4,6-(dimetilaminometil)fenol, que se comercializa con la denominación comercial ANCAMINE C54 de Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA, EE. UU.

La sustancia curativa secundaria opcional puede estar presente en la primera parte de la composición curable con la resina epoxídica o en la segunda parte de la composición curable con los agentes curativos primarios. La cantidad de la sustancia curativa secundaria es, de forma típica, de hasta 6 por ciento en peso, hasta 5 por ciento en peso, o hasta 4 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición curable.

Catalizadores curativos:

Se pueden añadir catalizadores curativos, preferiblemente a la composición curativa epoxídica, para aumentar la velocidad de curado de la composición curable. Los catalizadores curativos típicos incluyen nitrato de calcio, y triflatos como, por ejemplo, triflato de calcio.

Diluyentes reactivos:

Los diluyentes reactivos tienden a disminuir la viscosidad de la mezcla de resina epoxídica y es una resina epoxídica que tiene bien una cadena principal alifática ramificada que está saturada o una cadena principal cíclica que está saturada o insaturada. Los ejemplos de diluyentes reactivos incluyen aunque no de forma limitativa, el diglicidil éter de resorcinol, el diglicidil éter de ciclohexano dimetanol, el diglicidil éter de neopentilglicol, y el triglicidil éter de trimetilolpropano. Los éteres diglicidílicos de ciclohexano dimetanol se comercializan con la denominación comercial HELOXY MODIFIER 107 por Hexion Specialty Chemicals en Columbus, OH y con la denominación comercial EPODIL 757 de Air Products and Chemical Inc. en Allentonwn, PA.

Otros diluyentes reactivos tienen solo un grupo funcional (es decir, grupo oxirano), tales como varios monoglicidil éteres. Algunos monoglicidil éteres ilustrativos incluyen alquilglicidil éteres con un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 12 átomos de carbono, de 1 a 8 átomos de carbono, o de 1 a 4 átomos de carbono. Algunos monoéteres de glicidilo ilustrativos se comercializan con la denominación comercial EPODIL de Air Products and Chemical, Inc. en Allentown, PA tales como EPODIL 746 (éter 2-etilhexilglicidílico), EPODIL 747 (éter glicidílico alifático) y EPODIL 748 (éter glicidílico alifático). En la mayoría de las realizaciones, la resina epoxídica incluye uno o más éteres glicidílicos y no incluye epoxialcanos ni ésteres epoxídicos. Los epoxialcanos y los ésteres epoxídicos se pueden incluir en las composiciones curables, sin embargo, como agentes de desplazamiento de aceite.

Los diluyentes reactivos pueden añadirse en cantidades adecuadas para crear las propiedades de viscosidad o flujo deseadas en la composición curable. Las cantidades típicas incluyen de 1 % a 12 % en peso basado en el peso total del componente epoxídico.

Cargas:

Las cargas pueden añadirse a la primera parte (componente epoxídico) de la composición curable, a la segunda parte (parte curativa epoxídica) de la composición curable, o tanto a la primera parte como a la segunda parte de la composición curable. Las cargas se añaden, frecuentemente, para promover la adhesión, para mejorar la resistencia a la corrosión, para controlar las propiedades reológicas de la composición, para reducir el acortamiento durante el curado, para acelerar el curado, para absorber contaminantes para mejorar la resistencia

al calor, para proporcionar volumen a la composición o para una combinación de los mismos. Las cargas pueden ser materiales inorgánicos, materiales orgánicos o materiales compuestos que contienen materiales inorgánicos y orgánicos. Las cargas pueden tener cualquier tamaño y forma adecuados. Algunas cargas están en forma de partículas con formas esféricas, elípticas o de plaqueta. Otras cargas están en forma de fibras.

Algunas cargas son fibras inorgánicas tales como fibra de vidrio (p. ej., lana de vidrio y filamento de vidrio), lana mineral (p. ej., lana de roca y lana de escoria), y fibras de cerámica refractarias. Algunas fibras inorgánicas ilustrativas incluyen una mezcla de SiO_2, Al_2O_3, o una combinación de las mismas. Las fibras inorgánicas pueden incluir además CaO, MgO, Na_2O, K_2O, Fe_2O_3, TiO_2, otros óxidos, o mezclas de los mismos. Las fibras inorgánicas ilustrativas se comercializan con la denominación comercial COATFORCE (p. ej., COATFORCE CF50 y COATFORCE CF10) de Lapinus Fibres BV en Roermond, Países Bajos. Otras fibras inorgánicas ilustrativas pueden prepararse a partir de wollastonita (es decir, un silicato de calcio).

Otras cargas son fibras orgánicas tales como fibras de aramida y fibras de poliolefina, tales como fibras de polietileno. Estas fibras orgánicas pueden estar sin tratar, o tratarse para alterar su carácter hidrófobo o hidrófilo. Por ejemplo, algunas fibras orgánicas se tratan especialmente para convertirlas en hidrófobas o para aumentar su hidrofobicidad. Las fibras pueden fibrilarse. Las fibras de poliolefina ilustrativas incluyen fibras de polietileno de alta densidad, tales como las comercializadas con la denominación comercial SYLOTHIX (p. ej., SYLOTHIX 52 y SYLOTHIX 53) de EP Minerals en Reno, NV, las comercializadas con la denominación comercial ABROTHIX (p. ej., ARBOTHIX PE100) de EP Minerals, las comercializadas con la denominación comercial SHORT STUFF (p. ej. SHORT STUFF ESS2F y SHORT STUFF ESS5F) de MiniFIBERS, Inc. en Johnson City, TN, y las comercializadas con la denominación comercial INHANCE (p. ej., INHANCE PEF) de Inhance/Fluoro-Seal, Limited en Houston, TX. Las fibras de aramida ilustrativas se comercializan con la denominación comercial INHANCE (p. ej. INHANCE KF) de Inhance/Fluoro Seal, Ltd. en Houston, TX.

Otras cargas adecuadas incluyen materiales que contienen sílice, por ejemplo, geles de sílice, silicatos, sílice de pirólisis, sílice fundida. La sílice de pirólisis también puede actuar como agente tixotrópico. Las cargas preferidas incluyen sílice, por ejemplo, sílice de pirólisis, sílice fundida y una combinación de las mismas. Otras cargas incluyen fosfatos de calcio, molibdatos de calcio, carbonato de calcio, microesferas de vidrio, microesferas de vidrio huecas, microesferas poliméricas, y microesferas poliméricas huecas, arcillas tales como bentonita, organoarcillas.

Cualquiera de estas cargas se puede modificar superficialmente para hacerlas más compatibles con la composición curable o curada.

Las cargas ilustrativas incluyen una mezcla de sílice amorfa sintética e hidróxido cálcico comercializado por W.R. Grace en Columbia, MD con la denominación comercial SHIELDEX (p. ej., SHIELDEX AC5), una sílice de pirólisis tratada con polidimetilsiloxano para preparar una superficie hidrófoba comercializada por Cabot GmbH en Hanau, Alemania con la denominación comercial CAB-O-SIL (p. ej., CAB-O-SIL TS 720), una sílice pirogénica hidrófoba comercializada por Degussa en Düsseldorf, Alemania con la denominación comercial AEROSIL (p. ej., AEROSIL VP-R-2935), perlas de vidrio de clase IV (250 a 300 micrómetros) de CVP S.A. en Francia, y trihidrato de aluminio funcionalizado con silano (2 % en peso) comercializado con la denominación comercial APYRAL 24 ESF de Nabaltec GmbH en Schwandorf, Alemania.

La composición curable puede contener cualquier cantidad adecuada de carga. La carga puede estar presente en la primera parte o en la segunda parte o en ambas partes. En muchas realizaciones, la composición curable contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 por ciento en peso de carga basada en el peso total de la composición curable. Por ejemplo, la cantidad puede estar en el intervalo de 0,5 a 50 por ciento en peso, en el intervalo de 10 a 40 por ciento en peso, en el intervalo de 15 a 35 por ciento en peso, basado en el peso de la primera parte. Por ejemplo, la cantidad puede estar en el intervalo de 0,5 a 50 por ciento en peso, en el intervalo de 10 a 40 por ciento en peso, en el intervalo de 15 a 35 por ciento en peso, basado en el peso de la segunda parte.

Desecantes:

Pueden utilizarse tamices moleculares, por ejemplo, como agente regulador de la humedad.

Pigmentos:

Los pigmentos se incluyen para proporcionar color a la composición. Los ejemplos de pigmentos incluyen óxido férrico, polvo de ladrillo, negro de carbón y óxido de titanio.

Promotor de la adhesión:

Los promotores de la adhesión ilustrativos incluyen varios compuestos de silano.

Algunos compuestos de silano que son adecuados para promotores de la adhesión tienen grupos amino o grupos glicidilo que pueden reaccionar con uno o más componentes de la composición curable. Otros promotores de la adhesión ilustrativos incluyen varios agentes quelantes tales como los descritos en la patente US-6.632.872

(Pellerite y col.) y diversas resinas epoxídicas modificadas de quelato tales como las comercializadas por Adeka Corporation de Tokio, Japón, con la denominación comercial EP-49-10N y EP-49-20.

Agentes de desplazamiento de aceite y agentes humectantes:

En particular, cuando se usan para superficies metálicas, las composiciones pueden contener agentes de desplazamiento de aceite, que mejoran la humectación de la composición sobre dichos sustratos. El agente de desplazamiento de aceite puede añadirse a la primera parte de la composición curable que contiene la resina epoxídica, a la segunda parte de la composición curable que contiene el agente curativo, o tanto a la primera parte como a la segunda parte. El agente de desplazamiento de aceite puede añadirse para promover la adhesión entre la composición curada y la superficie de un sustrato que está contaminada con un material que contiene hidrocarburos. Los agentes humectantes pueden mejorar la dispersión de las muestras sobre el sustrato. Los agentes de desplazamiento de aceite y agentes humectantes típicos incluyen ésteres orgánicos, por ejemplo ésteres de fosfato, ésteres de glicidilo y similares.

Agentes de endurecimiento

Las composiciones pueden también comprender agentes de endurecimiento. Los agentes de endurecimiento son polímeros, diferentes a las resinas epoxídicas, capaces de aumentar la tenacidad de las resinas epoxídicas curadas en comparación con la misma composición que no contiene los mismos (la diferencia en cantidad en dichos estudios de comparación se deriva de la resina epoxídica) y que se han tratado, por otra parte, de manera idéntica. Los agentes de endurecimiento típicos incluyen, por ejemplo, polímeros de tipo núcleo-envoltura o cauchos de nitrilo butadieno.

Agentes ignífugos:

Los agentes ignífugos típicos incluyen materiales que contienen fósforo seleccionados 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. El sistema ignífugo puede incluir también un material que contiene boro, tal como los seleccionados del grupo que consiste en metaboratos de bario, metaboratos de calcio, metaboratos de cinc y mezclas de los mismos.

Elaboración y aplicación de composiciones curables

Las composiciones curables son, de forma típica, formulaciones de dos componentes, que comprenden una parte de resina epoxídica y, separadas de la misma, una parte curativa de epóxido. Las partes están separadas entre sí para evitar el curado prematuro y se combinan para obtener la composición curable mezclando las composiciones curativas de epóxido y el componente epoxídico. El mezclado produce, preferiblemente, una mezcla homogénea. De forma típica, los componentes se mezclan antes de la aplicación de la composición curable. La cantidad de cada parte incluida en la mezcla se puede seleccionar para proporcionar la relación molar deseada de grupos oxirano a átomos de hidrógeno de amina y la relación molar deseada de modificador reactivo líquido a átomos de hidrógeno de amina.

Cuando la reacción curativa se produce a temperatura ambiente, la relación entre el peso equivalente de hidrógeno de amina de los agentes curativos y el peso equivalente de epóxido es, frecuentemente, de al menos 0,5:1, de al menos 0,8:1, o de al menos 1:1. La relación puede ser de hasta 2:1 o de hasta 1,5:1. Por ejemplo, la relación puede estar en el intervalo de 0,5:1 a 2:1, en el intervalo de 0,5:1 a 1,5:1, en el intervalo de 0,8:1 a 2:1, en el intervalo de 0,8:1 a 1,5:1, en el intervalo de 0,8:1 a 1,2:1, en el intervalo de 0,9:1 a 1,1:1, o de aproximadamente 1:1. La relación se selecciona, frecuentemente, de manera que haya suficiente agente curativo de amina presente para reaccionar tanto con la resina epoxídica como con el modificador reactivo líquido si está presente.

Si el curado se produce a temperaturas elevadas (p. ej., temperaturas superiores a 100 °C o superiores a 120 °C o superiores a 150 °C), sin embargo, frecuentemente se utiliza una cantidad menor del agente curativo de amina. La cantidad del agente curativo en el adhesivo curable o composición de revestimiento está frecuentemente presente en una cantidad molar suficiente para reaccionar con el modificador reactivo líquido y con una parte de la resina epoxídica. Por ejemplo, la relación de peso equivalente de hidrógeno de amina al peso equivalente de epóxido es, frecuentemente, inferior a 1:1, tal como en el intervalo de 0,2:1 a 0,8:1, en el intervalo de 0,2:1 a 0,6:1, o en el intervalo de 0,3:1 a 0,5:1. Cualquier resina epoxídica que no reaccione con el agente curativo tiende a experimentar homopolimerización a temperaturas elevadas.

Las composiciones curables son adecuadas como materiales de calzo, en particular como materiales de calzo para componentes de una aeronave. Son en particular útiles para calzar (p. ej., rellenar) huecos residuales entre piezas ensambladas de un montaje. Dicho montaje se puede formar mediante ensamblaje directo o indirecto de al menos dos piezas. De forma típica, suelen aparecer huecos en las interfases de los componentes montados. Ensamblaje directo significa que los componentes del montaje se unen entre sí, por ejemplo, por medios mecánicos o medios químicos como uniones adhesivas. Los componentes también se pueden ensamblar indirectamente, por ejemplo, un primer y un segundo componente de un montaje no están unidos entre sí directamente, sino mediante, por ejemplo, un tercer componente al que el primer y el segundo componente están unidos.

En muchas realizaciones, las composiciones de calzo curable demostrarán características anteriores al curado que incluyen baja viscosidad que puede ser adecuada para la inyección o aplicación mediante jeringa. De forma típica, las composiciones muestran un grado bajo de pandeo o fluencia tras la aplicación.

En muchas realizaciones, la composición de calzo curable puede aplicarse en forma líquida, de pasta, o en pulverización. En algunas realizaciones, las composiciones de calzo curables pueden aplicarse en forma sólida, que se puede licuar al calentar.

La composición curable se aplica al hueco y luego se somete a curado. En muchas realizaciones, las composiciones de calzo curable proporcionadas en la presente memoria curarán totalmente a temperatura ambiente en un plazo de veinticuatro a cuarenta y ocho horas y se pueden lijar o taladrar a las cuatro horas de la aplicación. En muchas realizaciones, las composiciones de calzo curable tendrán un tiempo de fraguado (tiempo para colocar y ajustar) de aproximadamente 3 horas, y se pueden curar a una velocidad acelerada con aplicación de calor suave, curando de forma típica en menos de 30 minutos a 70 ºC.

Las composiciones curadas muestran buenas propiedades mecánicas que son deseables para aplicaciones de calzo, en particular para aplicaciones de calzo en la industria del automóvil y aeronáutica. Por ejemplo, las composiciones de calzo curadas pueden tener una resistencia cohesiva, medida mediante resistencia a cizalladura de la superficie solapada, de al menos 17,2 MPa (2500 psi). Por ejemplo, la resistencia a cizalladura de la superficie solapada puede ser de al menos 20,7 MPa (3000 psi) o al menos 22,1 MPa (3200 psi).

Los sustratos adecuados sobre los que se pueden aplicar las composiciones de calzo curables incluyen metales (p. ej., acero, hierro, cobre, aluminio o aleaciones de los mismos) y materiales compuestos. Los materiales compuestos contienen de forma típica uno o más tipos de fibras incluidas en una resina. Las fibras típicas incluyen fibras de carbono, fibras de vidrio y combinaciones de las mismas. La resina puede ser una resina epoxídica, una resina fenólica, una resina de poliamida o combinaciones de las mismas u otras resinas. Preferiblemente, las composiciones se aplican para rellenar huecos residuales entre materiales compuestos, con máxima preferencia resinas reforzadas con fibras, incluidos por ejemplo, aunque no de forma limitativa, materiales compuestos epoxídicos reforzados con fibra de vidrio.

En muchas realizaciones, las composiciones de calzo curables mostrarán características tras el curado que incluyen: buenas propiedades de resistencia a la compresión a temperatura ambiente y temperaturas elevadas (20 a 120 ºC). Por ejemplo, las composiciones curadas pueden tener una resistencia a la compresión superior a 2500 MPa a 20 ºC, superior a 1500 MPa a 80 ºC y superior a 500 MPa a 120 ºC. Las composiciones curadas muestran de forma típica buena resistencia a la mayoría de disolventes, aceites, fluidos hidráulicos, y similares.

Las formulaciones de calzo curables comerciales se utilizan, por ejemplo, para calzar huecos entre piezas ensambladas que forman un componente de una aeronave. Dichos componentes pueden ser piezas del ala de una aeronave, por ejemplo, alerones de un ala o timón de cola, o piezas de un alerón de un ala o timón de cola. Debido a los rigurosos requisitos y bajas tolerancias de las aeronaves, de forma típica, los componentes se mecanizan con precisión para que las formas ajusten entre sí. Sin embargo, no siempre se puede garantizar un ajuste perfecto y los huecos residuales entre los componentes montados deben calzarse. Las formulaciones de calzo curables comerciales se aplican, de forma típica, a huecos entre los componentes de las aeronaves, en especial las anteriormente citadas, que tienen una anchura de hasta aproximadamente 0,7 mm para seguir cumpliendo los requisitos de estabilidad mecánica de los fabricantes de aviones. Una ventaja de las formulaciones de calzo curables proporcionadas en la presente memoria es que se pueden obtener composiciones curadas con una resistencia a la compresión muy elevada. Esto puede permitir calzar huecos grandes entre las piezas ensambladas de los componentes de las aeronaves como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, huecos que tengan una anchura de hasta aproximadamente 3 mm. Otra ventaja de las formulaciones de calzo curables proporcionadas en la presente memoria es que las composiciones curadas mantienen una alta resistencia a la compresión también a temperaturas elevadas.

En otras realizaciones, los huecos se encuentran entre piezas ensambladas de un edificio o componentes de los mismos. Por ejemplo, las composiciones pueden usarse para calzar huecos en componentes de plantas o estaciones de aerogeneradores, por ejemplo, álabes de rotor o torres de una turbina eólica.

Los objetos y ventajas de la presente invención se ilustran adicionalmente en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Se prepararon las siguientes formulaciones bicomponentes, se curaron y se sometieron a ensayo para determinar sus propiedades. La parte B (parte epoxídica) de las dos partes componentes contenía los ingredientes que se muestran en la Tabla 1. Se prepararon tres partes de endurecimiento diferentes (partes A) de las composiciones bicomponentes, diferenciadas solamente por los agentes curativos utilizados. Los ingredientes de las partes A se muestran en la Tabla 2. La parte B y la parte A se mezclaron a continuación (relación de mezcla B/A=2/1 en vol.) y se aplicaron a tiras de ensayo y se curaron en condiciones ambientales (23 ºC) durante 7 días (168 horas) y se sometieron a ensayo para determinar sus propiedades, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 1:

Ingredientes de la parte B

Material	% en peso	Función
Tactix 742	34	Resina epoxídica tipo tris(hidroxilfenil)metano comercializada por Ciba Specialty Chemicals, Suiza
Epikote 828	10	Resina epoxídica basada en el producto de reacción de bisfenol A y epiclorhidrina, comercializada por Momentive Specialty Chemicals Inc
Aditivos	56	(carga, promotor de adhesión, pigmentos y diluyentes (modificador heloxi al 6 % en peso y agente de endurecimiento al 10 % en peso)
Total	100	

Tabla 2:

Ingredientes de la parte A

Materia prima	A1	A2	A3	Función
BAPP - Aducto*	44	44	44	1° sustancia curativa
Poliéter de polialquilendiamina ramificado según la presente descripción**	15	0	0	2° sustancia curativa
JEFFAMINE D230 (poliéterdiamina ramificada)	0	15	0	2° sustancia curativa
MC 273 (poliamidoamina lineal)	0	0	15	2° sustancia curativa
Aditivos	41	41	41	(carga, pigmentos y 10 % en peso de agente de endurecimiento, 4 % en peso de acelerador del curado; ANCAMINE K54)
Total	100	100	100	

* aducto BAPP = N,N-bis(3-aminopropil)piperazina] en forma de aducto con Epikote 828 en una relación de 200 g de BAPP y 80 g de Epikote 828.

** Poliéter de poliamina amida del ejemplo CA-1 de EP-2.495.271 A1.

Tabla 3:

Parámetro	Ejemplo 1 B/A1	Ejemplo comparativo 1 B/A2	Ejemplo comparativo 2 B/A3
Resistencia a cizalladura de la superficie solapada a TA (MPa)	23	12	23
Punto de gel a temperatura ambiente (h)	4	8	2
Módulo de compresión a TA (MPa)	3000	2200	2000
Módulo de compresión a 80 °C (MPa)	2100	1300	1000
Módulo de compresión a 120 °C (MPa)	1000	400	250

La siguiente lista de realizaciones ilustrativas se proporciona para ilustrar mejor la presente descripción sin intención de limitar la descripción a las realizaciones enumeradas.

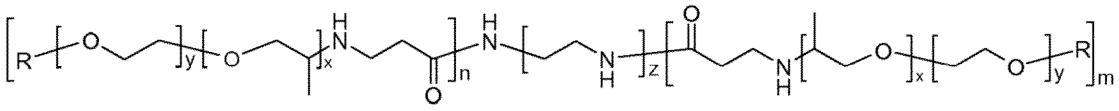
1. Uso de una composición curable que comprende al menos una resina epoxídica aromática y al menos una composición curativa epoxídica como calzo curable para rellenar huecos entre dos piezas ensambladas de un montaje, en donde la composición epoxídica curativa comprende al menos una primera y una segunda sustancia curativa en donde la primera sustancia curativa se selecciona de una amina cíclica que tiene al menos un grupo amino primario ($-NH_2$) y una segunda sustancia curativa seleccionada de al menos un poliéter de poliamina que comprende al menos una unidad de poliéter y separado de la misma por un grupo enlazador al menos una unidad de poliamina y que además comprende al menos un resto aminoalquilo en el extremo que está ramificado y comprende un grupo amino primario ($-NH_2$) y una ramificación alquilo en una posición α, β o γ con respecto al grupo amino primario en donde la ramificación alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

2. El uso de la realización 1 en donde la primera sustancia curativa está presente en una cantidad superior en peso a la segunda sustancia curativa.

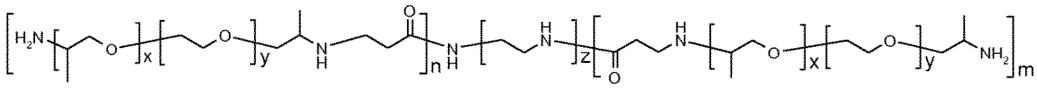
3. El uso de una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde la segunda sustancia curativa es alifática.

4. El uso de una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde la segunda sustancia curativa se puede obtener mediante una reacción en dos etapas de una polieteramina con un acrilato de alquilo y una polialquilenimina, mientras que la polieteramina y la polialquilenimina tienen al menos dos grupo amino primario, en la que la primera etapa comprende la reacción de adición de la polieteramina al acrilato de alquilo y la segunda etapa comprende la reacción de la polialquilenimina con el producto de adición de la primera etapa y en donde, opcionalmente, se pueden crear unidades repetitivas haciendo reaccionar el producto de la reacción con un acrilato de alquilo según la primera etapa y en una etapa adicional con una polialquilenimina, polieteramina o una mezcla de las mismas con la condición de que la polieteramina y las polialquileniminas se seleccionan de tal forma que el poliéter de poliamina resultante comprende al menos un grupo alquilamino en el extremo que está ramificado y comprende un grupo amino primario ($-NH_2$) y contiene una ramificación alquilo de C_1 a C_6 en una posición α, β o γ con respecto al grupo amino primario.

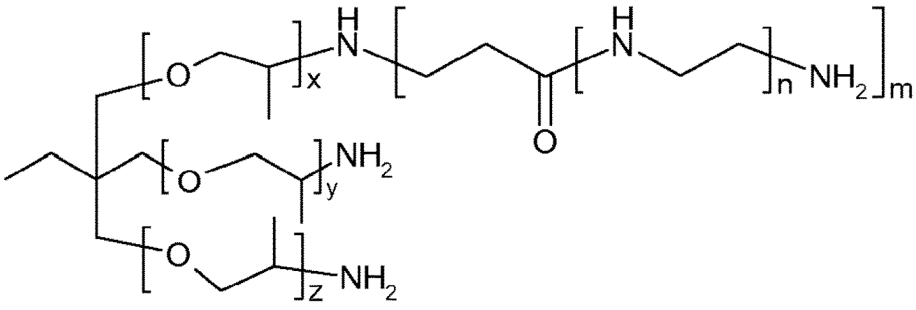
5. El uso de una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde la segunda sustancia curativa tiene una estructura seleccionada de las estructuras según la fórmula (III) - (V):



(III);



(IV);



(V);

en donde en la fórmula (III) y (IV) x representa un número entero de 1-200, y representa un número entero de 0-200 y z representa un número entero de 1 a 100, R representa independientemente un resto de aminoalquilo primario monovalente, en donde al menos un resto R es un resto aminoalquilo ramificado y contiene una ramificación alquilo de C_1 a C_6 en una posición α, β o γ con respecto al grupo amino primario; m y n son números enteros incluido el 0 y se entiende que indican que la unidad n o m en particular puede ser una unidad repetitiva y en el caso en donde n o m representan 0, la unidad n o m respectiva está sustituida por un átomo de H y en donde n y m no pueden ser 0 simultáneamente.

6. El uso de una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde la resina epoxídica comprende un éter glicidílico seleccionado de éteres glicidílicos de bisfenol A, éter glicidílico de bisfenol F, o un éter glicidílico de tris(hidroxifenil)metano y combinaciones de los mismos y mezclas de los mismos.

7. El uso de una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde las piezas se seleccionan independientemente entre sí de piezas metálicas, o piezas compuestas que comprenden fibras incluidas en una matriz de resina.

8. El uso de una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde el montaje es un componente para un avión.

9. Un método de rellenado de al menos un hueco residual entre al menos dos piezas ensambladas que comprende

a) proporcionar una composición curable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;

b) aplicar la composición curable al hueco;

c) curar la composición,

y, opcionalmente, lijar la composición curada, y, opcionalmente, revestir la composición curada con un revestimiento protector o una pintura.

10. El método de la realización 9 en donde las piezas se seleccionan independientemente entre sí de piezas metálicas, o piezas compuestas que comprenden fibras incluidas en una matriz de resina.

11. El método de una cualquiera de las realizaciones 9 o 10 en donde el montaje es un componente para o de un avión.

12. Un artículo que comprende un montaje que contiene al menos dos piezas ensambladas en donde al menos un hueco entre las piezas ensambladas se rellena con una composición obtenida mediante el curado de la composición curable como se define en una cualquiera de las realizaciones 1 a 6.

13. El artículo de la realización 12 que es un componente de un avión.

14. El artículo de la realización 12 que es un componente del ala de un avión.

15. El artículo de la reivindicación 14 que es un alerón de un ala o timón de cola de una aeronave.

REIVINDICACIONES

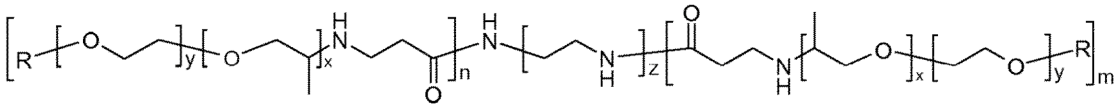
1. Uso de una composición curable que comprende al menos una resina epoxídica aromática y al menos una composición curativa epoxídica como calzo curable para rellenar huecos entre dos piezas ensambladas de un montaje, en donde la composición epoxídica curativa comprende al menos una primera y una segunda sustancia curativa en donde la primera sustancia curativa se selecciona de una amina cíclica que tiene al menos un grupo amino primario ($-NH_2$) y una segunda sustancia curativa seleccionada de al menos un poliéter de poliamina que comprende al menos una unidad de poliéter y separado de la misma por un grupo enlazador al menos una unidad de poliamina y que además comprende al menos un resto aminoalquilo en el extremo que está ramificado y comprende un grupo amino primario ($-NH_2$) y una ramificación alquilo en una posición α, β o γ con respecto al grupo amino primario en donde la ramificación alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

2. El uso de una cualquiera de la reivindicación 1 en donde la primera sustancia curativa está presente en una cantidad superior en peso a la segunda sustancia curativa.

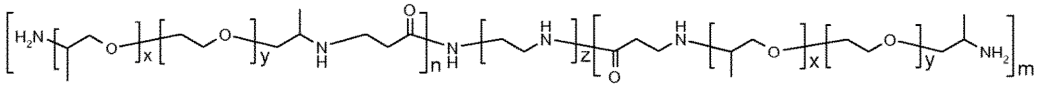
3. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la segunda sustancia curativa es alifática.

4. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la segunda sustancia curativa se puede obtener mediante una reacción en dos etapas de una polieteramina con un acrilato de alquilo y una polialquilenimina, mientras que la polieteramina y la polialquilenimina tienen al menos dos grupo amino primario, en la que la primera etapa comprende la reacción de adición de la polieteramina al acrilato de alquilo y la segunda etapa comprende la reacción de la polialquilenimina con el producto de adición de la primera etapa y en donde, opcionalmente, se pueden crear unidades repetitivas haciendo reaccionar el producto de la reacción con un acrilato de alquilo según la primera etapa y en una etapa adicional con una polialquilenimina, polieteramina o una mezcla de las mismas con la condición de que la polieteramina y polialquileniminas se seleccionan de tal forma que el poliéter de poliamina resultante comprende al menos un grupo alquilamino en el extremo que está ramificado y comprende un grupo amino primario ($-NH_2$) y contiene una ramificación alquilo de C_1 a C_6 en una posición α, β o γ con respecto al grupo amino primario.

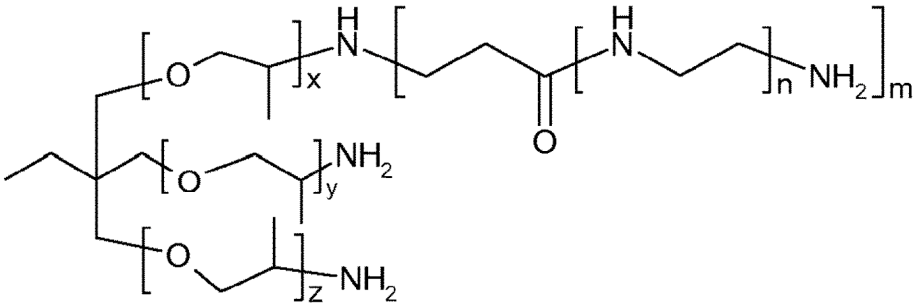
5. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la segunda sustancia curativa tiene una estructura seleccionada de las estructuras según la fórmula (III) - (V):



(III);



(IV);



(V);

en donde en la fórmula (III) y (IV) x representa un número entero de 1-200, y representa un número entero de 0-200 y z representa un número entero de 1 a 100, R representa independientemente un resto de aminoalquilo primario monovalente, en donde al menos un resto R es un resto aminoalquilo ramificado y contiene una ramificación alquilo de C_1 a C_6 en una posición α, β o γ con respecto al grupo amino primario; m y n son números enteros incluido el 0 y se entiende que indican que la unidad n o m en particular puede ser una unidad repetitiva y en el caso en donde n o m representan 0, la unidad n o m respectiva está sustituida por un átomo de H y en donde n y m no pueden ser 0 simultáneamente.

6. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde las piezas se seleccionan independientemente entre sí de piezas metálicas, o piezas compuestas que comprenden fibras incluidas en una matriz de resina.

7. El uso de una cualquiera de las realizaciones anteriores en donde la resina epoxídica comprende un éter glicidílico seleccionado de éteres glicidílicos de bisfenol A, éter glicidílico de bisfenol F, o un éter glicidílico de tris(hidroxifenil)metano y combinaciones de los mismos y mezclas de los mismos.

8. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el montaje es un componente para un avión.

9. Un método de rellenado de al menos un hueco residual entre al menos dos piezas ensambladas que comprende

a) proporcionar una composición curable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6
b) aplicar la composición curable al hueco y
c) curar la composición,

y, opcionalmente, lijar la composición curada, y, opcionalmente, revestir la composición curada con un revestimiento protector o una pintura.

10. El método de la reivindicación 9 en donde las piezas se seleccionan independientemente entre sí de piezas metálicas, o piezas compuestas que comprenden fibras incluidas en una matriz de resina.

11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10 en donde el montaje es un componente para un avión.

12. Un artículo que comprende un montaje que contiene al menos dos piezas ensambladas en donde al menos un hueco entre las piezas ensambladas se rellena con una composición obtenida mediante el curado de la composición curable que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

13. El artículo de la reivindicación 12 que es un componente de un avión.

14. El artículo de la reivindicación 13 que es un componente del ala de un avión.

15. El artículo de la reivindicación 13 que es un alerón de un ala o timón de cola de una aeronave.