

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 447**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2015 PCT/US2015/062901**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16089724**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2015 E 15808311 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3227357**

54 Título: **Agentes de curado de aminas modificados, su preparación y uso en composiciones curables**

30 Prioridad:

**02.12.2014 GB 201421373**

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

**10.07.2019**

73 Titular/es:

**CYTEC INDUSTRIES INC. (100.0%)  
504 Carnegie Center  
Princeton, NJ 08540, US**

72 Inventor/es:

**MEEGAN, JONATHAN, E.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 719 447 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Agentes de curado de aminas modificados, su preparación y uso en composiciones curables

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud del Reino Unido N° 1421373.0 presentada el 2 de diciembre de 2014.

- 5 Materiales compuestos reforzados con fibras que consisten en fibras de refuerzo embebidas en una resina de matriz se han utilizado en artículos deportivos, así como en estructuras de alto rendimiento, como partes de aviones y automóviles, debido principalmente al hecho de que son ligeros pero de alta resistencia. Las resinas termoestables, particularmente las resinas epoxídicas, se han utilizado ampliamente como resinas de matriz para dichos materiales compuestos reforzados con fibras debido a sus características deseables, tales como la resistencia térmica y química, la adhesión y la resistencia a la abrasión. Las resinas epoxídicas son monómeros o precursores que reaccionan con agentes de curado para producir resinas de alto rendimiento. Los agentes de curado que se utilizan ampliamente con resinas epoxídicas para producir materiales compuestos reforzados con fibras para ser utilizados en la fabricación de aviones incluyen, entre otros, poliaminas aromáticas. La estructura de los agentes de curado y la reactividad de sus grupos funcionales se utilizan a menudo para controlar la velocidad de reacción y la capacidad de procesamiento de las composiciones de resina.

Breve descripción de los dibujos

La **FIG. 1** muestra una imagen del 9,9-bis(4-amino-3-clorofenil)fluoreno (CAF) cristalino original antes del tratamiento térmico (izquierda) en comparación con el material fundido después del calentamiento y enfriamiento (centro) y el material fundido molido después de la molienda (derecha).

- 20 La **FIG. 2** muestra una vista en primer plano de la forma vítrea y amorfa de CAF como material a granel.

La **FIG. 3** muestra el mismo material CAF vítreo y amorfo de la **FIG. 2** después de la molienda.

La **FIG. 4A** muestra una imagen del CAF amorfo como un material fundido a 85°C - 95°C.

La **FIG. 4B** es una vista en primer plano del material fundido mostrado en la **FIG. 4A**.

La **FIG. 5** muestra trazas de la DSC para un material CAF que demuestra el efecto de la tasa de enfriamiento.

- 25 La **FIG. 6** muestra una comparación de CAF vítreo amorfo preparado en un ejemplo con la forma cristalina recibida de CAF.

Descripción detallada

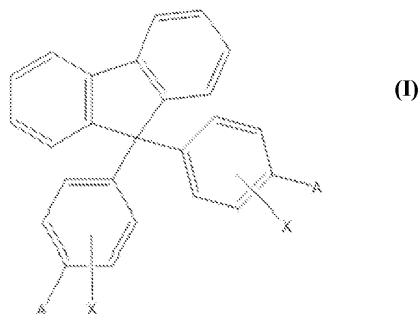
- 30 Si bien propiedades tales como la viscosidad y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de las composiciones basadas en epoxi pueden depender de la elección del agente de curado, estas propiedades no pueden ajustarse convenientemente con los agentes de curado disponibles. Muchos agentes de curado de poliaminas aromáticas son materiales cristalinos con un alto punto de fusión que hace que las condiciones de procesamiento para preparar composiciones de resina y formar materiales compuestos a partir de ellas sean muy restringidas. Más específicamente, normalmente se requiere que la composición de resina epoxídica que contiene un agente de curado de alto punto de fusión se caliente a una temperatura alta que exceda los 120°C con el fin de obtener una mezcla homogénea de la resina epoxídica y el agente de curado de poliamina. Dicho tratamiento a alta temperatura provoca una reacción de endurecimiento rápido de la composición de resina epoxídica. Como resultado, el intervalo de temperaturas para el cual se puede utilizar la composición de resina epoxídica para formar materiales compuestos reforzados con fibras, tales como materiales preimpregnados parcialmente curados, o para infundir una preforma fibrosa a través del RTM, es estrecho y la tolerancia del procedimiento es pequeña.

- 40 Como ejemplo, el 9,9-bis(4-amino-3-clorofenil)fluoreno (o CAF) se ha utilizado convencionalmente como agente de curado en formulaciones basadas en epoxi. El CAF es normalmente un sólido cristalino con un alto punto de fusión de aproximadamente 205°C. Para formar una mezcla homogénea con las resinas epoxídicas, el material CAF se disuelve habitualmente en la resina epoxídica a un intervalo de temperaturas de 140°C a 160°C. Altas temperaturas de este tipo pueden limitar seriamente las aplicaciones a las que se pueden aplicar las formulaciones epoxídicas debido a las preocupaciones sobre la probabilidad de que ocurra un evento de descomposición auto-acelerada en la resina.

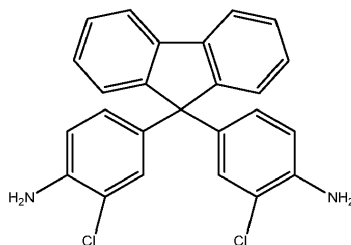
Otro problema para el procesamiento utilizando formulaciones basadas en epoxi se refiere al período de tiempo de vida útil seguro de las formulaciones de resina para el moldeo por transferencia de resina (RTM, por sus siglas en inglés) durante el procesamiento. En los procesos de RTM convencionales, la resina líquida se inyecta bajo presión en una preforma fibrosa colocada en un molde cerrado, o una preforma fibrosa colocada en un molde abierto por un lado y luego se cubre con una bolsa de vacío, y luego se aspira para la inyección de resina. Este último proceso se denomina moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VaRTM, por sus siglas en inglés).

Quando la formulación de resina basada en epoxi que contiene un agente de curado de amina en su interior se almacena en un recipiente (particularmente un recipiente calentado), el tiempo de almacenamiento seguro disminuye a medida que aumenta la temperatura de almacenamiento debido a la reacción química entre la resina y el agente de curado, dado que la temperatura de almacenamiento aumenta la cinética y la generación de calor de estas reacciones también aumenta: por encima de un umbral de temperatura, este aumento es independiente de lo que se espera de la temperatura de almacenamiento y es perjudicial para la seguridad del proceso. Dicha tendencia es problemática en los procedimientos de producción, ya que determina la cantidad máxima de tiempo o la temperatura de almacenamiento que la resina puede tener en puntos específicos del ciclo del procedimiento; esto a su vez limita la cantidad y el rendimiento de un procedimiento que utiliza la resina. Si la interacción de las funcionalidades epoxi y amina pudiera reducirse hasta el punto en el procedimiento de producción que requiere el sistema de resina completamente formulado, entonces el factor de seguridad asociado con el almacenamiento de la resina podría incrementarse drásticamente. Un método que se utiliza regularmente para el RTM es proporcionar un sistema de resina de dos partes, en donde el componente epoxi y el agente de curado se almacenan en tanques separados hasta el momento en el que deben mezclarse. Sin embargo, al aplicar esta técnica a las formulaciones de resina para el RTM, ocurre un problema único, ya que algunos agentes de curado poseen una alta temperatura de fusión que está fuera del intervalo en el que un equipo RTM de dos partes estándar es capaz de operar. Mezclas amorfas de CAF con diversos otros endurecedores de aminas aromáticas se describen en el documento EP-A-2426157. Además, el 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno como endurecedor se describe en el documento GB-A-2506476.

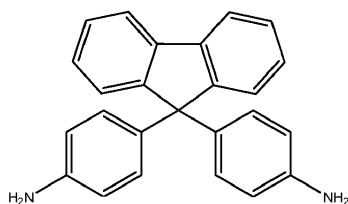
Composiciones basadas en epoxi curables que emplean un método para la modificación de determinados agentes de curado de amina se describen en las presentes reivindicaciones para obtener una forma vítrea amorfa que no sufre los problemas asociados con los agentes de curado de fusión más alta descritos anteriormente. La modificación se puede aplicar a los siguientes compuestos de aminas aromáticas representados por la estructura I:



En una realización, el compuesto de amina de estructura I es 9,9-bis(4-amino-3-clorofenil)fluoreno (o CAF), representado por la siguiente estructura:



En otra realización, el compuesto de amina de estructura I es 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, representado por la siguiente estructura:



Los compuestos de aminas aromáticas anteriores están normalmente en forma de sólidos cristalinos a temperatura ambiente. Se ha descubierto que la forma vítrea amorfa de estos compuestos de amina no sufre los problemas asociados con el punto de fusión más alto de su forma cristalina original.

5 El término "amorfo" se refiere a un sólido no cristalino que carece de la característica de orden de largo intervalo de un cristal. Un sólido cristalino tiene un punto de fusión nítido, es decir, cambia al estado líquido a una temperatura definida, que se identifica fácilmente utilizando una técnica tal como la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). Por el contrario, un sólido amorfo no tiene un punto de fusión nítido. Más bien, el sólido amorfo  
10 tiene una temperatura de reblandecimiento o de transición vítrea a la que se ablanda al calentarse y comienza a fluir sin sufrir ningún cambio brusco o nítido de la fase sólida a la líquida. El estado vítreo amorfo de los compuestos de amina descritos en esta memoria se puede verificar mediante DSC y la presencia de una transición vítrea, sin evidencia de fusión por encima de la temperatura de transición vítrea, y el nivel de cristalinidad en una estructura también se puede estimar cualitativamente mediante microscopía óptica polarizada cruzada.

15 Como resultado de la modificación, la forma vítrea amorfa de las aminas aromáticas individuales tiene un punto de fusión (o temperatura de reblandecimiento) más bajo y puede disolverse en resinas epoxídicas a temperaturas más bajas, p. ej., menores que 140°C, para formar mezclas sustancialmente homogéneas. La ventaja de temperaturas de disolución más bajas de este tipo es que la forma vítrea amorfa puede utilizarse convenientemente a temperaturas más bajas para proporcionar una mezcla homogénea con el componente de resina. Esto supera la necesidad de calentar la mezcla de resina epoxídica y agente de curado por encima del punto de fusión del agente de curado  
20 cristalino.

Otro beneficio de la forma amorfa de los agentes de curado es que la sustancia amorfa permanece estable indefinidamente debido al hecho de que no posee energía de recristalización detectable según se determina por DSC. Como tal, la sustancia vítrea amorfa es particularmente adecuada para una formulación de RTM de dos partes, en donde el componente de resina epoxídica se almacena y contiene por separado del componente agente  
25 de curado hasta el momento de su uso.

Otro aspecto de la presente divulgación pertenece a una composición basada en epoxi curable que es adecuada para la fabricación de materiales compuestos de alta resistencia a través de una técnica de pre-impregnación convencional o infusión de resina líquida, p. ej., el RTM. La composición a base de epoxi curable puede contener:

- 30 (a) un componente epoxídico, que incluye al menos un poliepóxido, y  
(b) una forma vítrea amorfa de un compuesto de amina aromática representado por la estructura I o II arriba descrita.

La estequiometría para los componentes (a) y (b) es tal que el componente de amina (b) está presente en una cantidad suficiente para proporcionar 0,5 a 1,1 grupos amino por grupo epoxi presente en el componente epoxi. El término "poliepóxido" se refiere a un compuesto que contiene más de un grupo epóxido:



Cuando el compuesto de fluorenilamina de estructura I o II se utiliza en la composición epoxídica, se pueden lograr determinados beneficios. Es decir, después del curado, la resina curada exhibe una alta temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y un bajo grado de absorción de la humedad y, además, la resina curada no exhibe una reducción sustancial en la  $T_g$  tras la absorción de la humedad.

#### 40 Método de Modificación Amorfa

El método de modificación amorfa incluye calentar la amina aromática de la estructura I o II de arriba, en su forma cristalina, a una temperatura por encima de su temperatura de fusión, según se determina por el experimento DSC, más específicamente, 1°C a 50°C por encima de su temperatura de fusión, preferiblemente, 1°C a 20°C por encima, particularmente, 2°C a 15°C por encima. La sustancia fundida así obtenida se enfría luego a una temperatura por  
45 debajo del punto de fusión de la sustancia cristalina original, de preferencia a aproximadamente 30°C o por debajo,

por ejemplo, a aproximadamente 25°C. El enfriamiento no requiere ningún aparato específico, y las tasas de enfriamiento de aproximadamente 1°C/min a aproximadamente 20°C/min darán excelentes resultados, pero es suficiente que el material fundido se mantenga y permita que alcance la temperatura ambiente.

- 5 En una realización, el 9,9-bis(4-amino-3-clorofenil)fluoreno (CAF) se calienta hasta más allá de su punto de fusión (aproximadamente 205°C) y luego la sustancia fundida se enfría a temperatura ambiente (20°C- 25°C), dando como resultado la formación de un material vítreo amorfo con una temperatura de fusión (o temperatura de reblandecimiento) de 85°C a 90°C. El material amorfo con menor temperatura de fusión es químicamente idéntico al material cristalino original con un punto de fusión de 205°C, pero puede procesarse a una temperatura mucho más baja. Como tal, la forma amorfa de CAF es particularmente adecuada para una formulación de RTM de dos partes, en que el componente de resina epoxídica está contenido por separado del componente de agente de curado.

#### Composición Basada en Epoxi

- 15 El componente epoxídico (a) de la composición basada en epoxi curable descrita en esta memoria contiene una o más resinas epoxídicas, al menos una de las cuales es un poliepóxido. Resinas epoxídicas adecuadas incluyen derivados de poliglicidilo de diamina aromática, monoaminas primarias aromáticas, aminofenoles, fenoles polihídricos, alcoholes polihídricos, ácidos policarboxílicos. Ejemplos de resinas epoxídicas adecuadas incluyen poliglicidil-éteres de los bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S y bisfenol K. También son adecuadas las resinas epoxídicas que son productos de condensación de formaldehído y fenol o su derivado sustituyente, es decir, novolaca poliglicidil-éter.

- 20 Ejemplos específicos son derivados de tetraglicidilo de 4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM), resorcinol diglicidil éter, triglicidil-p-aminofenol, triglicidil-m-aminofenol, bromobisfenol F diglicidil éter, derivados de tetraglicidilo de diaminodifenilmetano, trihidroxifenil metano triglicidil éter, poliglicidiléter de fenol-formaldehído novolaca, poliglicidiléter de o-cresol novolaca o tetraglicidil éter de tetrafeniletano.

- 25 Resinas epoxídicas disponibles comercialmente, adecuadas para uso en el componente epoxídico incluyen N,N,N',N'-tetraglicidil diamino difenilmetano (p. ej., MY 9663, MY 720 y MY 721 de Huntsman); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-aminofenil)-1,4-diiso-propilbenceno (p. ej., EPON 1071 de Momentive); N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-diisopropilbenceno (p. ej., EPON 1072 de Momentive); triglicidil éteres de p-aminofenol (p. ej., MY 0510 de Huntsman); triglicidil éteres de m-aminofenol (p. ej., MY 0610 de Huntsman); diglicidil éteres de materiales basados en bisfenol A, tales como 2,2-bis(4,4'-dihidroxifenil)propano (p. ej., DER 661 de Dow, o EPON 828 de Momentive, y las resinas Novolaca preferiblemente de viscosidad 8-20 Pa·s 25°C; glicidil éteres de resinas de fenol Novolaca (p. ej., DEN 431 o DEN 438 de Dow); novolaca fenólica basada en dicitlopentadieno (p. ej., Tactix® 556 de Huntsman); 1,2-ftalato de diglicidilo (p. ej., GLY CEL A-100); derivado diglicidilo de dihidroxi difenil metano (Bisfenol F) (p. ej., PY 306 de Huntsman). Otras resinas epoxídicas incluyen componentes cicloalifáticos, tales como carboxilato de 3',4'-epoxiciclohexil-3,4-epoxiciclohexano (p. ej., CY 179 de Huntsman).

- 35 La composición curable basada en poxi de la presente divulgación también puede incluir una cantidad menor de endurecedores seleccionados de, pero no limitados a polímeros termoplásticos (p. ej., poliéter sulfona (PES), poliamida, poliimida), elastómeros (p. ej., ATBN), partículas de caucho con núcleo y envolvente, partículas termoplásticas reticuladas. La cantidad de endurecedores puede ser menor que 20% en peso, en algunas realizaciones, menor que 7% en peso, basado en el peso total de la composición.

#### Materiales Compuestos y Métodos de Fabricación

- 40 La composición de resina curable basada en epoxi de la presente divulgación se puede utilizar para formar materiales compuestos tales como materiales preimpregnados (como los que se utilizan para fabricar estructuras compuestas aeroespaciales. El término "material preimpregnado", tal como se utiliza en esta memoria, se refiere a una capa de material fibroso (p. ej., haces de filamentos unidireccionales o cinta, esterilla no tejida o capa de tejido) que se ha impregnado con una resina de matriz curable.
- 45 Materiales preimpregnados pueden fabricarse mediante la infusión o impregnación de fibras continuas o tela tejida con un sistema de resina de matriz, creando una lámina de material flexible y pegajosa. A esto se alude a menudo como un proceso de preimpregnación. La especificación precisa de las fibras, su orientación y la formulación de la matriz de resina se pueden especificar para lograr el comportamiento óptimo para el uso previsto de los materiales preimpregnados. El volumen de fibras por metro cuadrado también se puede especificar según los requisitos.
- 50 Para formar una pieza compuesta, se coloca una pluralidad de materiales preimpregnados en una herramienta de moldeo en una disposición de apilamiento para formar una "capa de material preimpregnado". El proceso de disposición se puede realizar manualmente o mediante un proceso automatizado tal como la colocación

5 automatizada de cintas (ATL, por sus siglas en inglés). Las capas preimpregnadas dentro de la disposición se pueden colocar en una orientación seleccionada una con respecto a la otra. Por ejemplo, las disposiciones preimpregnadas pueden comprender capas preimpregnadas que tienen arquitecturas de fibras unidireccionales, con las fibras orientadas en un ángulo  $\theta$  seleccionado, p. ej.,  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  o  $90^\circ$ , con respecto a la dimensión más grande de la disposición, tal como la longitud. Una vez en su lugar, los materiales preimpregnados en la disposición se consolidan y curan bajo presión para lograr la fracción de volumen de fibra requerida con un mínimo de huecos.

El término "impregnar" se refiere a la introducción de una composición de resina curable a las fibras de refuerzo con el fin de encapsular parcial o totalmente las fibras con la resina. El método de impregnación puede incluir:

- 10
- (1) mover continuamente las fibras a través de un baño (calentado) de composición de resina fundida para humedecer total o sustancialmente las fibras; o
  - (2) presionar películas de resina superior e inferior contra una banda de fibras continuas, unidireccionales o una capa continua de tejido, mientras se aplica calor.

15 La composición de resina curable basada en epoxi de la presente divulgación también puede formularse para la infusión de resina líquida, incluyendo RTM y VaRTM. Para la infusión de resina, la viscosidad de la composición de resina puede ser inferior a 5 Poise a una temperatura en el intervalo de aproximadamente  $80^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $130^\circ\text{C}$ .

20 Se puede proporcionar un sistema de resina RTM de dos partes de manera que el componente de resina epoxi y el agente de curado de amina se mantengan por separado durante el tiempo máximo permitido por el proceso antes de que los componentes se combinen antes de la inyección en el molde o en la herramienta utilizada en el proceso de RTM. La separación de resina y agente de curado es ventajosa, ya que minimiza la cantidad de desarrollo de viscosidad que experimenta la formulación como consecuencia de la reacción entre la resina y el agente de curado, en función del tiempo y la temperatura, si se combinan los dos componentes. El resultado es una formulación de resina con capacidad de procesamiento y estabilidad al almacenamiento mejoradas.

25 El procesamiento de RTM en dos partes se habilita mediante el reblandecimiento del agente de curado de amina por encima de su temperatura de transición vítrea y la viscosidad decreciente a medida que la temperatura aumenta hacia la temperatura de fusión de la sustancia cristalina. El aumento en el comportamiento de tipo líquido de la forma vítrea amorfa del agente de curado de amina facilita el bombeo y la dosificación precisa de los componentes con el fin de mantener la estequiometría necesaria para la resina epoxídica y el agente de curado de amina.

30 Además, la forma cristalina amorfa del agente de curado de amina funciona como un reemplazo solubilizante a baja temperatura para la forma cristalina utilizada actualmente. Esto permitirá el procesamiento de la resina a temperaturas más bajas y mejorará la estabilidad y seguridad de la formulación de resina RTM de un componente actual.

35 Las fibras de refuerzo para fabricar materiales compuestos pueden adoptar la forma de fibras cortadas, fibras continuas, filamentos, haces de filamentos, haces, láminas, capas y combinaciones de los mismos. Las fibras continuas también pueden adoptar cualquiera de las configuraciones unidireccionales (alineadas en una dirección), multi-direccionales (alineadas en diferentes direcciones), no tejidas, tejidas, tricotadas, cosidas, enrolladas y trenzadas, así como estructuras de la estera de remolino, la estera de fieltro y esteras picadas. Las estructuras de fibras tejidas pueden comprender una pluralidad de haces de filamentos tejidos, estando compuesto cada uno de los haces por una pluralidad de filamentos, p. ej., miles de filamentos. En realizaciones adicionales, los haces de  
40 filamentos pueden mantenerse en posición mediante puntadas cruzadas, puntadas de punto de inserción de trama o una pequeña cantidad de aglutinante de resina, tal como una resina termoplástica.

45 La composición de fibras incluye, pero no se limita a vidrio (incluyendo vidrio Eléctrico o vidrio E), carbono, grafito, aramida, poliamida, polietileno (PE) de alto módulo, poliéster, poli-p-fenileno-benzoxazol (PBO), boro, cuarzo, basalto, material cerámico, y combinaciones de los mismos. Para la fabricación de materiales compuestos de alta resistencia, p. ej., para aplicaciones aeroespaciales y automotrices, se prefiere que las fibras de refuerzo tengan una resistencia a la tracción superior a  $3500\text{ MPa}$ .

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1

50 Se calentaron 10 g de CAF en forma de sólidos molidos en un horno con ventilador a  $215^\circ\text{C}$  y se mantuvieron durante 15 minutos, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente para producir un material vítreo con una  $T_g$  de  $85^\circ\text{C}$  -  $95^\circ\text{C}$ . El estado vítreo y amorfo del material de CAF se comprobó mediante un análisis DSC realizado en un TA Instruments Q2000 DSC

- La **FIG. 1** muestra una imagen del CAF cristalino original antes del tratamiento térmico (izquierda) junto al material fundido después del calentamiento y enfriamiento (centro) y el material fundido molido después de la molienda (derecha). La **FIG. 2** muestra una vista en primer plano de la forma cristalina amorfa de CAF como material a granel, y la **FIG. 3** muestra el mismo material vítreo amorfo después de molerlo con un mortero, lo que resulta en un polvo púrpura. La **FIG. 4A** muestra una imagen del CAF amorfo como un material fundido a 85°C - 95°C. La **FIG. 4B** es una vista en primer plano del mismo material fundido que se muestra en la FIG. 4A. La **FIG. 5** muestra trazas de DSC que demuestran el efecto de la velocidad de enfriamiento del estado fundido en el material CAF recuperado. La **FIG. 6** muestra una comparación de CAF vítreo amorfo preparado en el ejemplo anterior con la forma cristalina recibida de CAF.
- 5
- 10 El análisis por DSC del material de CAF no tratado confirmó una transición de fusión única entre 195°C y 205°C. Los experimentos de enfriamiento brusco subsiguientes del estado de fusión mostraron que el material obtenido era un material amorfo vítreo en el caso de cada velocidad de rampa con una  $T_g$  centrada en 80,5°C.

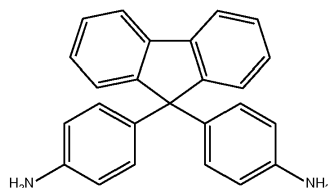
**REIVINDICACIONES**

1. Una composición curable basada en epoxi, que comprende:

- (a) un componente epoxi, que incluye al menos un poliepóxido; y
- (b) una forma vítrea amorfa de un compuesto de amina aromática producido al:

5           calentar un compuesto de amina aromática, en su forma cristalina inicial, a una temperatura de 1°C a 50°C por encima de su punto de fusión, según se determina por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), con el fin de obtener un material fundido, luego enfriar el material fundido a una temperatura por debajo del punto de fusión de la forma cristalina para producir una forma vítrea amorfa del compuesto de amina aromática, en donde el compuesto de amina aromática es 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, representado por la siguiente estructura:

10



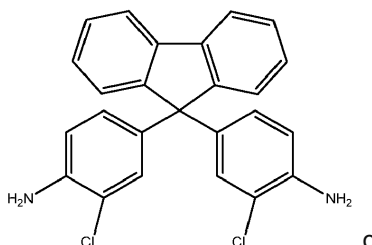
2. Una composición curable basada en epoxi, que comprende:

- (a) un componente epoxi, que incluye al menos un poliepóxido; y
- (b) una forma vítrea amorfa de un compuesto de amina aromática producido al:

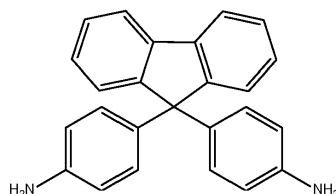
15           calentar un compuesto de amina aromática individual, en su forma cristalina inicial, a una temperatura de 1°C a 50°C por encima de su punto de fusión, según se determina por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), con el fin de obtener un material fundido, luego enfriar el material fundido a una temperatura por debajo del punto de fusión de la forma cristalina para producir una forma vítrea amorfa del compuesto de amina aromática, en donde el compuesto de amina aromática individual es

(i) 9,9-bis(4-amino-3-clorofenil)fluoreno (o CAF), representado por la siguiente estructura:

20



(ii) 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, representado por la siguiente estructura:



3. Un sistema de resina de dos partes para el moldeo por transferencia de resina, que comprende:

- (a) un componente epoxi, que incluye al menos un poliepóxido; y
- (b) una forma vítrea amorfa de un compuesto de amina aromática producido al:

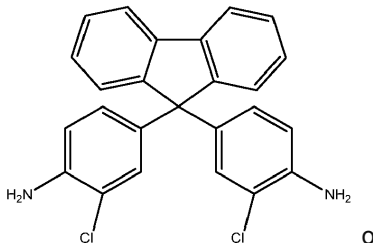
25



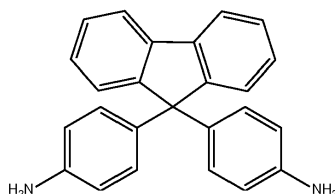
calentar un compuesto de amina aromática individual, en su forma cristalina inicial, a una temperatura de 1°C a 50°C por encima de su punto de fusión, según se determina por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), con el fin de obtener un material fundido, luego enfriar el material fundido a una temperatura por debajo del punto de fusión de la forma cristalina para producir una forma vítrea amorfa del compuesto de amina aromática, en donde el compuesto de amina aromática individual es

5

(i) 9,9-bis(4-amino-3-clorofenil)fluoreno (o CAF), representado por la siguiente estructura:



(ii) 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, representado por la siguiente estructura:



10 en donde el componente epoxi (a) se almacena por separado del compuesto de amina aromática (b).

4. Un material compuesto que comprende la composición curable basada en epoxi de la reivindicación 1 o 2 y fibras de refuerzo.

5. Un material preimpregnado que comprende fibras unidireccionales impregnadas con la composición curable basada en epoxi de la reivindicación 1 o 2.

15 6. Un método para fabricar una estructura compuesta, que comprende:

infundir una preforma fibrosa con la composición curable basada en epoxi de la reivindicación 1 o 2, comprendiendo dicha preforma fibrosa un conjunto de fibras de refuerzo; y curar la preforma infundida.

20 7. Uso del sistema de resina de dos partes de la reivindicación 3 en un proceso de moldeo por transferencia de resina.

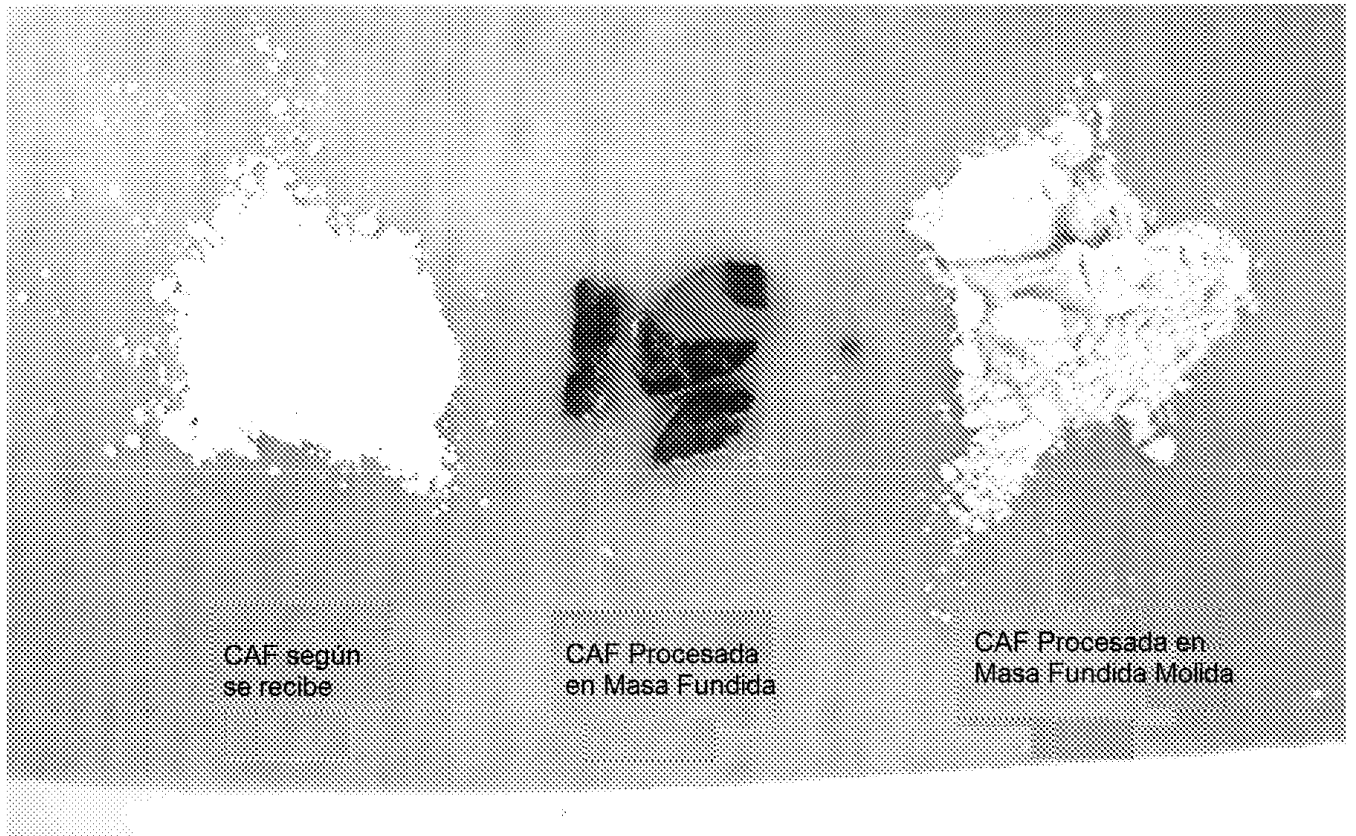
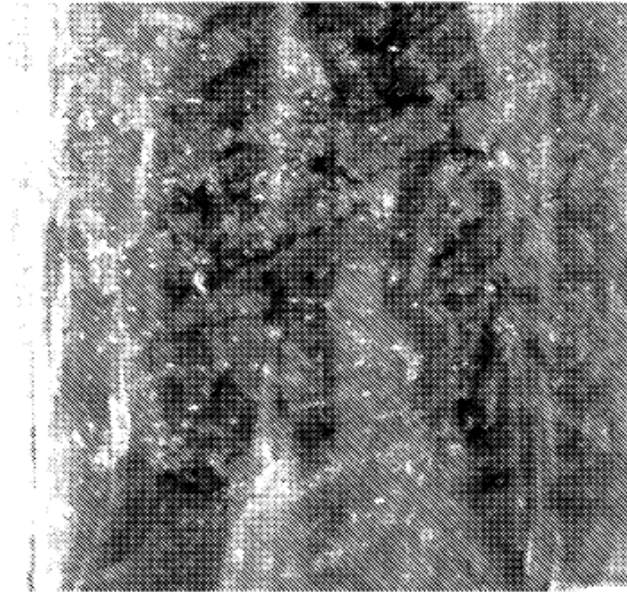
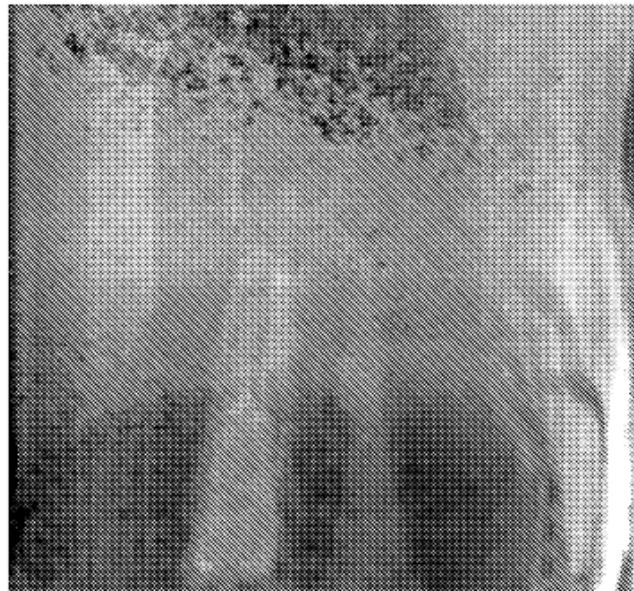


FIG.1



Material a granel

**FIG.2**



Material a granel molido

**FIG.3**

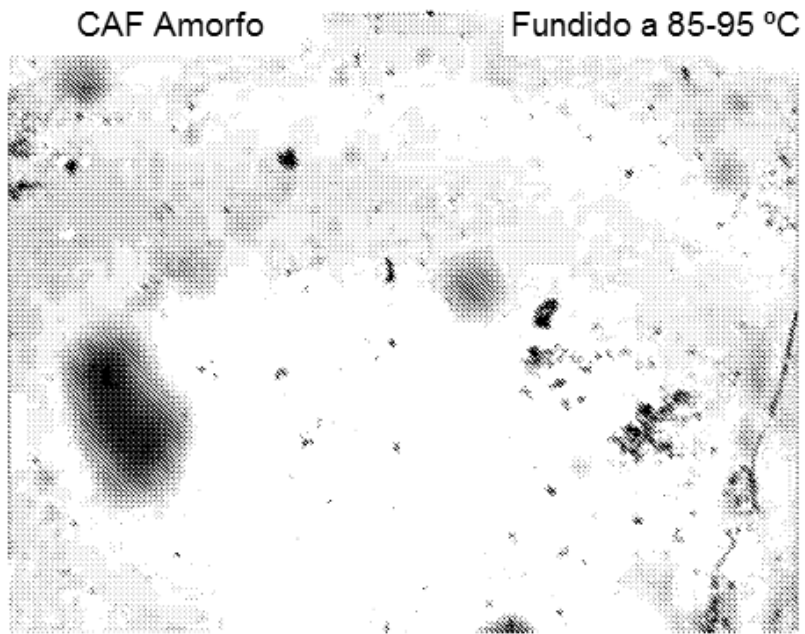


FIG.4A

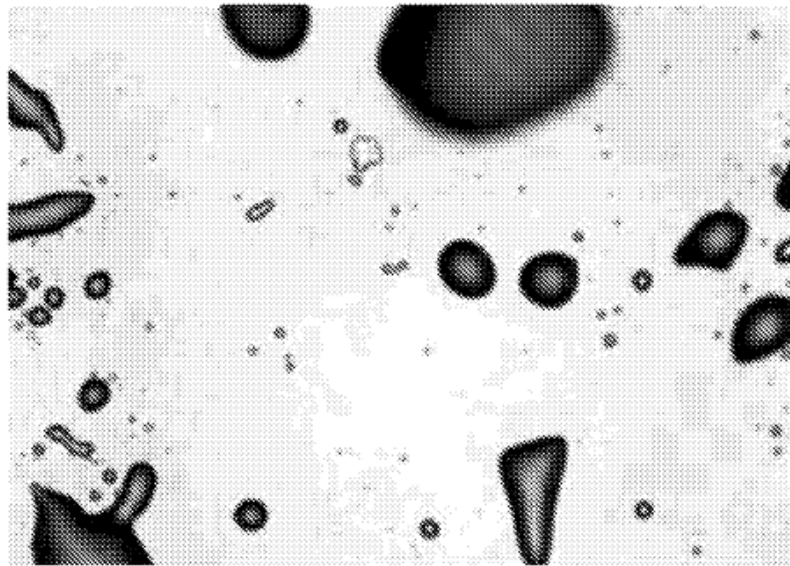


FIG.4B

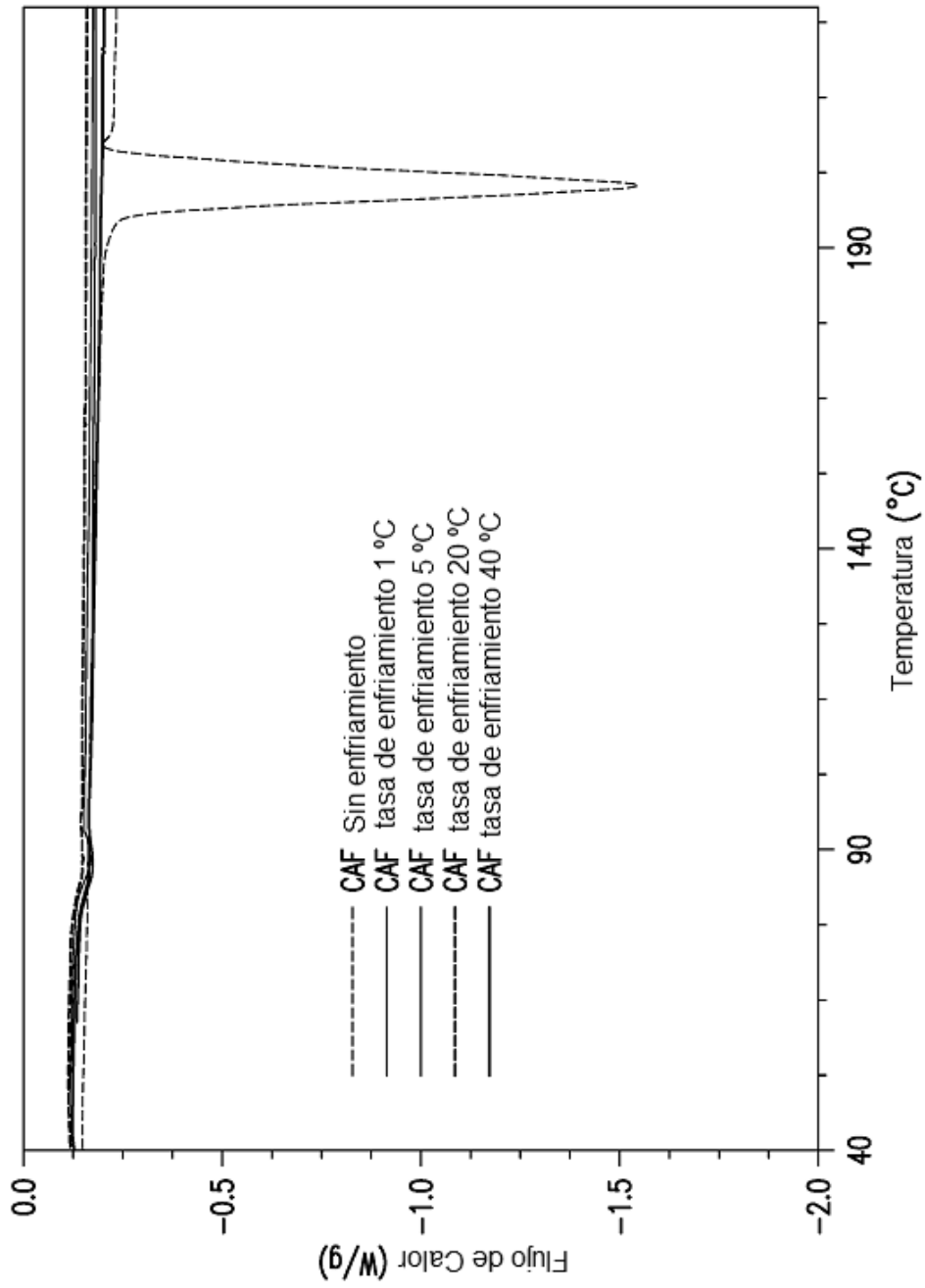


FIG.5

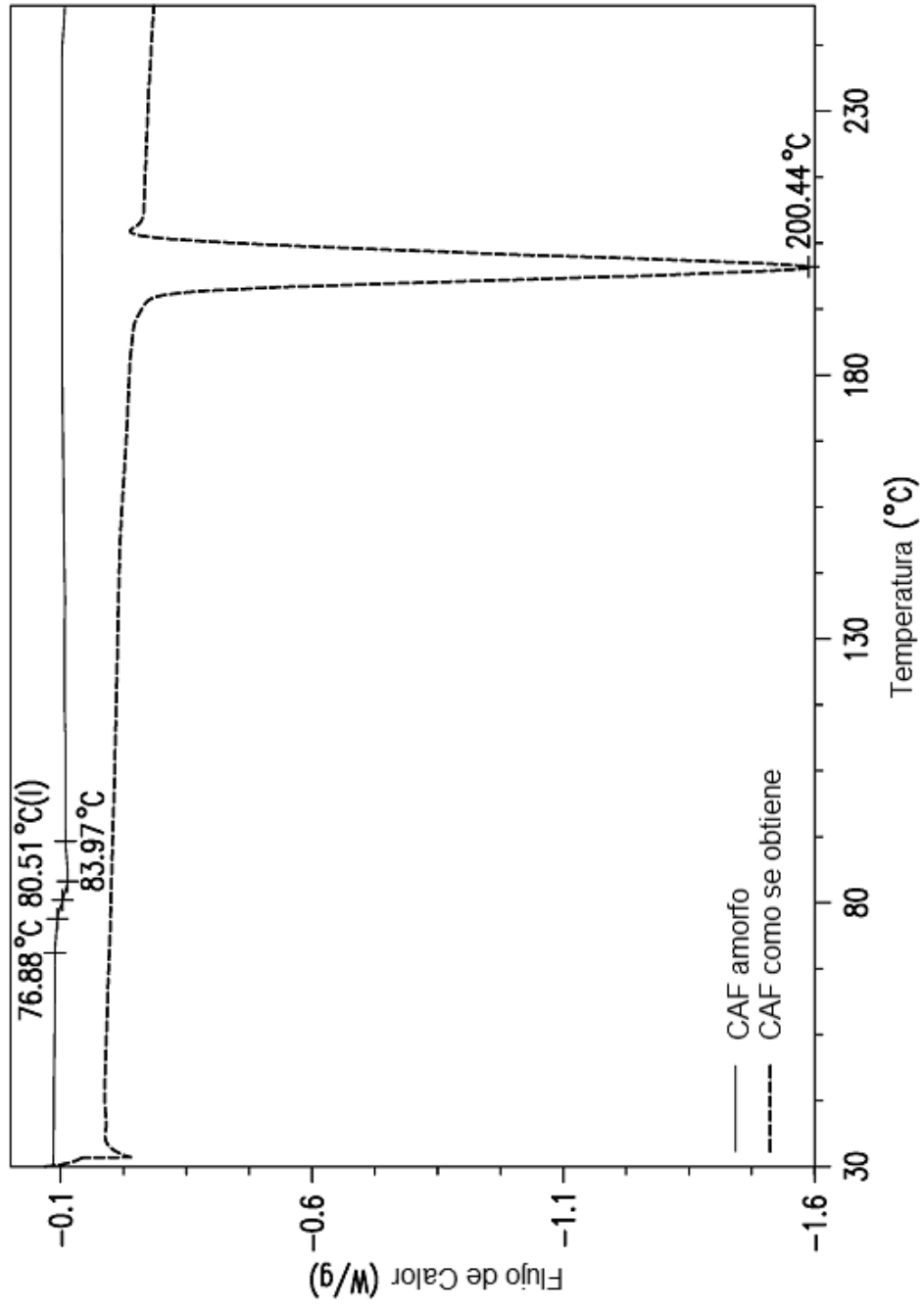


FIG.6