

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 901**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/24** (2006.01)

**C08G 59/50** (2006.01)

**C08L 63/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2013 PCT/EP2013/070024**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14049028**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2013 E 13766971 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 2900726**

54 Título: **Composición de resina y estructura compuesta que contiene resina**

30 Prioridad:

**26.09.2012 GB 201217226**  
**12.07.2013 GB 201312508**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.11.2020**

73 Titular/es:

**HEXCEL COMPOSITES LIMITED (100.0%)**  
**Ickleton Road**  
**Duxford, Cambridgeshire CB22 4QD, GB**

72 Inventor/es:

**MORTIMER, STEPHEN y**  
**STEVENS, SCOTT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 792 901 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**

Composición de resina y estructura compuesta que contiene resina

La presente invención se refiere a una composición de resina y a una estructura compuesta, particularmente pero no exclusivamente a una composición de resina para el moldeo por infusión de resina.

**5 ANTECEDENTES**

El documento EP 2276808 describe el uso de una resina diepoxídica basada en naftaleno en una composición para impartir una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) superior a 150 °C. Más del 35 % en peso de los componentes epoxídicos en la composición son resinas diepoxídicas basadas en naftaleno.

10 El documento JP3631543 también describe el uso de una resina diepoxídica basada en naftaleno en una composición para impartir una temperatura de transición vítrea alta ( $T_g$ ), en donde 33 a 71 % en peso de los componentes epoxídicos en la composición son resinas diepoxídicas basadas en naftaleno.

El documento US 5.369.192 describe una resina aglutinante de preforma de moldeo por transferencia de resina que comprende al menos un poliepóxido aromático, un epóxido de fluoreno que es diferente del poliepóxido aromático y que tiene una estructura definida, y un agente de curado de 9,9-bis(aminofenil)fluoreno.

15 Ninguna de las resinas antes mencionadas son, sin embargo, apropiadas para el moldeo por infusión de resina para producir piezas de material compuesto que tienen la deseada alta  $T_g$  en húmedo de al menos 130°C en combinación con excelentes propiedades mecánicas, incluyendo una alta dureza y la resistencia a la compresión después de impacto (CAI); mientras que también proporciona una ventana de procesamiento adecuadamente larga para permitir la fabricación de piezas de material compuesto grandes.

20 La presente invención pretende obviar o al menos mitigar los problemas arriba descritos y/o para proporcionar mejoras en general.

**SUMARIO DE LA INVENCION**

De acuerdo con la invención, se proporciona una composición, un sistema de resina y un uso tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones que se acompañan.

25 La presente invención proporciona una composición de resina para producir una pieza de material compuesto, que comprende un primer componente de resina que comprende una resina epoxídica de glicidiléter (a), un segundo componente de resina que comprende una resina epoxídica basada en naftaleno (b), un agente de curado (c), y en donde los componentes de resina epoxídica a) y b) contienen de 12 a 32 % en peso del segundo componente de resina.

30 En una realización de la invención, los componentes a) y b) de resina epoxídica contienen 19 a 32 % en peso del segundo componente de resina.

35 Esta composición tiene la importante ventaja de proporcionar una alta  $T_g$  en húmedo deseada de al menos 130 °C en combinación con excelentes propiedades mecánicas, incluyendo una alta dureza y resistencia a la compresión después de impacto (CAI); mientras que también proporciona una ventana de procesamiento adecuadamente larga para permitir la fabricación de piezas de material compuesto grandes.

40 En una realización, la composición de resina tiene una  $T_g$  en húmedo de al menos 130 °C, preferiblemente de al menos 140 °C, y más preferiblemente de al menos 150 °C cuando se curan a 190 °C durante 120 min. Las  $T_g$  en seco y en húmedo se miden de acuerdo con la Norma ASTM D7028 por análisis mecánico dinámico (DMA). El ensayo en húmedo se realizó en muestras después de una inmersión durante dos semanas en agua a una temperatura de 70 °C.

En una realización adicional de la invención, una o más de las propiedades mecánicas de la composición de resina pura son como sigue:

- 45
- una tasa crítica de liberación de energía de deformación  $G_{Ic}$  en el intervalo de 500 a 1000 J/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 700 a 1000 J/m<sup>2</sup>, medida de acuerdo con la Norma ASTM D5045 - 99(2007)e1 y/o combinaciones de los intervalos antes mencionados;
  - factor de intensidad de estrés crítico,  $K_{Ic}$  en el intervalo de 1,0 a 2,5 MPa<sup>0,5</sup>, preferiblemente de 1,4 a 2,0 MPa<sup>0,5</sup> o de 1,6 a 2,0 MPa<sup>0,5</sup> medido de acuerdo con la Norma ASTM D5045 - 99(2007)e1 y/o combinaciones de los intervalos antes mencionados;

- un módulo G en el intervalo de 3,0 a 3,8, preferiblemente en el intervalo de 3,2 a 3,6, o de 3,0 a 3,8 o de 3,3 a 3,5 y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente, medido de acuerdo con la Norma ASTM D 790;
- el comienzo de  $T_g$  (en seco) está en el intervalo de 130 a 220 °C, o de 150 a 200 °C, o preferiblemente de 170 °C a 190 °C y/o combinaciones de los intervalos antes mencionados;
- el inicio de  $T_g$  (en húmedo) está en el intervalo de 100 a 180 °C, o de 120 a 170 °C, preferiblemente de 130 °C a 160 °C o de 125 a 145 °C y/o combinaciones de los intervalos antes mencionados.

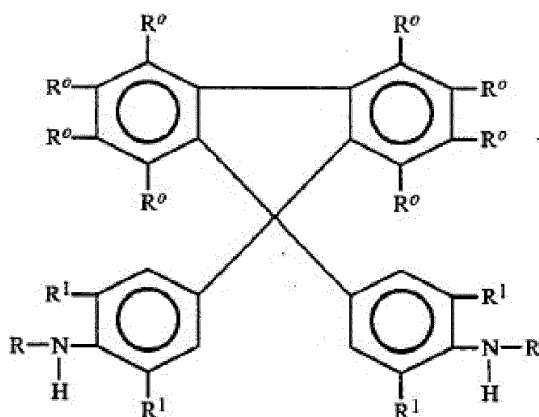
#### DESCRIPCIÓN ESPECÍFICA

En una realización, se proporciona una composición de resina que es adecuada para procesos de infusión de resina. En estos procesos, se realiza una estructura de material de refuerzo fibroso seco que posteriormente se infunde con una resina.

La composición de resina de la invención comprende un primer componente de resina que comprende una resina epoxídica de glicidiléter (a), un segundo componente de resina que comprende una resina epoxídica basada en naftaleno (b), un agente de curado de amino-fenil fluoreno (c), y en donde los componentes de resina epoxídica a) y b) contienen de 12 a 32 % en peso basado en el segundo componente de resina.

El agente de curado y el segundo componente de resina puede variar para llegar al rendimiento mecánico y las propiedades de  $T_g$  deseados para la composición.

En una realización, el agente de curado tiene la fórmula general I



en donde cada uno de los  $R^o$  se selecciona independientemente de hidrógeno y grupos que son inertes en la polimerización de compuestos que contienen grupos epóxido, que se seleccionan preferiblemente de halógeno, grupos alquilo que tienen 1 a 6 átomos de carbono, lineales y ramificados, fenilo, nitro, acetilo y trimetilsililo; cada uno de los  $R^1$  se selecciona independientemente de hidrógeno y grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, lineales y ramificados; y cada uno de los  $R^1$  se selecciona independientemente de  $R$ , hidrógeno, fenilo y halógeno.

El primer componente de resina puede comprender una resina epoxídica difuncional. Ésta es una resina epoxídica que tiene dos grupos epoxi en la unidad monomérica de la cual se deriva la resina. El primer componente se selecciona preferiblemente de resinas basadas en diglicidiléter de bisfenol F, diglicidiléter de bisfenol A, solo o en combinación, novolacas epoxídicas de fenol y cresol, glicidiléteres de aductos de fenol-aldehído, glicidiléteres de dioles alifáticos, diglicidiléter, dietilenglicol diglicidiléter, resinas epoxídicas aromáticas, poliglicidiléteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidil imidinas y amidas heterocíclicas, éteres glicidílicos, resinas epoxídicas fluoradas, o cualquier combinación de las mismas.

El más preferido es diglicidiléter de bisfenol F. Diglicidiléter de bisfenol F está disponible comercialmente de Huntsman Advanced Materials bajo los nombres comerciales Araldite GY281 y GY285.

En otra realización, la resina epoxídica puede ser cualquier resina epoxídica adecuada. Resinas epoxídicas adecuadas pueden incluir las basadas en resinas epoxídicas glicidílicas y no glicidílicas, solas o en combinación. Se entenderá que los epoxis glicidílicos son aquellos preparados mediante una reacción de condensación de compuestos dihidroxi apropiados, ácido dibásico o una diamina y epiclorhidrina. Los epoxis no glicidílicos se forman típicamente por peroxidación de dobles enlaces olefínicos. Las resinas epoxídicas glicidílicas pueden seleccionarse adicionalmente

de resinas basadas en glicidil-éter, glicidil-éster y glicidil-amina. Las resinas epoxídicas no glicidílicas se pueden seleccionar entre resinas epoxídicas alifáticas o cicloalifáticas.

5 Tal como se ha comentado, las resinas epoxídicas glicidílicas son particularmente preferidas. Ejemplos adecuados de resina epoxídica incluyen resinas que comprenden al menos uno de diglicidiléter de bisfenol A (BPA) y/o diglicidiléter de bisfenol-F (BPF) y derivados de los mismos; derivados de tetraglicidilo de 4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM); derivados de triglicidilo de aminofenoles (TGAP), novolacas epoxídicas y derivados de los mismos, otros glicidiléteres y glicidilaminas bien conocidos en la técnica, o cualquier combinación de los mismos.

10 En una realización adicional de la invención, la composición comprende poli(glicidiléteres) de fenoles polihidroxilados, dicha composición cuando se cura con aminas secundarias de este tipo o mezclas de las mismas que tienen una alta temperatura de transición vítrea (Tg) en húmedo de al menos 130°C, preferiblemente de al menos 140°C, y más preferiblemente de al menos 150°C cuando se cura a 190°C durante 120 min.

La composición de la invención puede comprender, además, componentes de la resina en cualquier cantidad adecuada.

15 Sin desear estar indebidamente ligados por la teoría, se ha encontrado que los beneficios de la invención pueden ser conferidos por el uso de resinas epoxídicas basadas en naftaleno que proporcionan relativamente baja densidad reticulada del sistema de resina, mientras que también tienen una Tg alta típicamente mayor que 130 °C. Típicamente, con el fin de lograr una matriz de resina con una Tg alta, la resina curada debe estar altamente reticulada. Esto se logra habitualmente mediante el uso de una cantidad sustancial de una resina epoxídica multifuncional. Sin embargo, resinas altamente reticuladas de este tipo son muy difíciles de endurecer. Las resinas epoxídicas basadas en naftaleno  
20 proporcionan un menor grado de densidad de reticulación y, por lo tanto, es posible el endurecimiento. Todavía se obtiene una alta Tg con este sistema de resina debido a la rigidez proporcionada por la cadena principal de naftaleno.

La expresión 'resinas epoxídicas basadas en naftaleno' se refiere a resinas epoxídicas que tienen al menos un anillo de naftaleno en su cadena principal. Se entenderá que las referencias a resinas epoxídicas basadas en naftaleno se refieren a aquellas que tienen un anillo de naftaleno con al menos un grupo epoxídico directamente sustituido con el mismo. El anillo de naftaleno puede comprender más de un grupo epoxi, siendo particularmente adecuados dos o tres grupos epoxi. Por lo tanto, las resinas epoxídicas basadas en naftaleno se forman a partir de unidades de monómeros que comprenden un anillo de naftaleno con al menos un grupo epoxídico sustituido en ellas.

Las resinas epoxídicas basadas en naftaleno pueden estar basadas en unidades monoméricas con más de un grupo epoxi y, por lo tanto, monómeros epoxi di, tri y tetrafuncionales pueden seleccionarse en cualquier combinación.

30 Preferiblemente, las unidades monoméricas comprenden un anillo de naftaleno con dos grupos epoxi sustituidos en él, y, por lo tanto, monómeros epoxi difuncionales son particularmente preferidos.

Los grupos epoxi pueden estar unidos al anillo de naftaleno en cualquier posición adecuada en cualquier combinación adecuada.

35 Resinas epoxídicas basadas en naftaleno adecuadas pueden incluir los derivados de dihidroxinaftaleno, trihidroxinaftaleno o tetrahidroxinaftaleno. Se prefieren particularmente las resinas epoxídicas basadas en naftaleno derivadas de dihidroxinaftaleno. Precursores específicos de dihidroxinaftaleno que se pueden utilizar para producir la resina epoxídica basada en naftaleno, a modo de ejemplo, incluyen los basados en 1,2-dihidroxinaftaleno, 1,3-dihidroxinaftaleno, 1,4-dihidroxinaftaleno, 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,6-dihidroxinaftaleno, 1,7-dihidroxinaftaleno, 2,3-dihidroxinaftaleno y 2,7-dihidroxinaftaleno.

40 Las resinas epoxídicas basadas en naftaleno, basadas en 1,6-dihidroxinaftaleno son particularmente preferidas.

El anillo de naftaleno puede tener también sustituyentes no epoxi unidos en cualquiera de los sitios no sustituidos con epoxi. Los sitios no sustituidos con epoxi del anillo de naftaleno pueden estar sustituidos con cualquier sustituyente no epoxi adecuado. Grupos sustituyentes no epoxi adecuados, a modo de ejemplo, incluyen radicales hidrógeno, hidroxilo, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilo, arilo, ariloxilo, aralquilo, halo, nitro o ciano. Los grupos  
45 sustituyentes no epoxi pueden ser sustituyentes lineales, ramificados, cíclicos o policíclicos.

Los sustituyentes no epoxi pueden ser el mismo, o pueden seleccionarse independientemente.

Las resinas epoxídicas basadas en naftaleno también se pueden formar a partir de unidades monoméricas que comprenden más de un anillo de naftaleno dentro de cada una de las unidades monoméricas, y comprenden al menos un grupo epoxi unido directamente a al menos uno de los anillos de naftaleno.

Preferiblemente, la unidad monomérica comprende dos grupos epoxi, en donde ambos grupos epoxi pueden estar unidos al mismo anillo de naftaleno, o cada uno de los grupos epoxi puede estar unido a diferentes anillos de naftaleno. En una realización de este tipo, cada una de las estructuras de anillo de naftaleno puede comprender individualmente un sustituyente epoxi para dar una unidad monomérica que es difuncional en general. Otros ejemplos adecuados serían aquellos en donde cada una de las estructuras de anillo de naftaleno comprende dos sustituyentes epoxi para proporcionar una unidad monomérica que es tetrafuncional en general.

Resinas epoxídicas basadas en naftaleno adecuadas que tienen más de un anillo de naftaleno en la unidad monomérica pueden incluir las basadas en dihidroxidinaftaleno, trihidroxidinaftaleno o tetrahidroxidinaftaleno. Se prefieren particularmente las resinas epoxídicas basadas en naftaleno derivadas de precursores de dihidroxinaftaleno o tetrahidroxidinaftaleno.

La unidad monomérica que tiene dos o más anillos de naftaleno tendría los anillos de naftaleno unidos entre sí con un grupo de puenteo. Grupos de puenteo adecuados incluyen grupos alquileo sustituidos y no sustituidos. Ejemplos de grupos de puenteo de alquileo no sustituido incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc.-butilo, pentilo, hexilo y trimetilo. Ejemplos de grupos de puenteo de alquileo sustituidos incluyen 2,2-dimetil-trimetileno, 2,2-dietil-trimetileno, 2,2-dimetil-tetrametileno, 2-metilo, 2-hidroximetil-trimetileno y 2,2-di-hidroximetil-trimetileno.

Resinas epoxídicas basadas en naftaleno adecuadas que tienen más de un anillo de naftaleno incluyen las derivadas de naftalenilalquil-naftaleno, en donde el grupo de puenteo alquilo puede ser cualquiera de los grupos de puenteo de alquileo que se detallan en esta memoria. Los grupos funcionales epoxi en el resto dinaftaleno pueden estar presentes en cualquiera de los sitios de unión adecuados en cualquier combinación. Por lo tanto, los grupos funcionales epoxi pueden estar presentes en los sitios de unión 2, 3, 4, 5, 6 y 7 en cualquiera de los anillos de naftaleno presentes, y en los casos en los que exista más de un grupo funcional epoxi, estos pueden estar presentes en cualquier combinación adecuada en cualquiera de los anillos de naftaleno.

Se prefieren particularmente las resinas epoxídicas basadas en naftaleno que tienen los grupos funcionales epoxi en los sitios 2 y/o 7 en uno o ambos de los anillos de naftaleno.

Precursores de di-naftaleno específicos que pueden utilizarse para la producción de la resina epoxídica basada en naftaleno que tiene dos anillos de naftaleno en cada una de las unidades, a modo de ejemplo, incluyen los basados en 1-(2-hidroxi-naftalen-1-ilmetil)-naftalen-2-ol, 1-(2-hidroxi-naftalen-1-ilmetil)naftalen-2,7-diol, 1-(2-hidroxi-naftalen-1-ilmetil)naftalen-7-ol, 1-(7-hidroxinaftalen-1-ilmetil)naftalen-7-ol, 1-(2,7-dihidroxi naftalen-1-ilmetil)naftalen-2,7-diol o cualquier combinación de los mismos.

Precursores particularmente preferidos para producir la resina epoxídica basada en naftaleno son 1-(2-hidroxi-naftalen-1-ilmetil)naftalen-2,7-diol, 1-(2-hidroxi-naftalen-1-ilmetil)-naftalen-7-ol y 1-(2,7-dihidroxi-naftalen-1-ilmetil)naftalen-2,7-diol, o cualquier combinación de los mismos.

Estos precursores particularmente preferidos están disponibles comercialmente como HP4700, HP4750 y HP4770 (disponible de Danippon Ink & Chemicals de Japón). Las estructuras químicas de estas unidades monoméricas en forma de epoxi se muestran a continuación como referencia.

Cualquiera de los precursores monoméricos basados en naftaleno anteriores se pueden transformar en una resina epoxídica glicidílica, tales como resinas epoxídicas de glicidiléteres. En particular, se prefieren diglicidiléteres de los precursores. Los diglicidiléteres de los precursores pueden formarse haciendo reaccionar el precursor con epiclorhidrina en presencia de un catalizador de carácter básico.

Un ejemplo de un epoxi basado en naftaleno preferido sería diglicidiléter de 1,6-dihidroxinaftaleno (comercialmente disponible como Epiclon HP-4032 y HP-4032D de Danippon Ink and Chemicals Incorporated de Japón).

Se entenderá que las referencias en la descripción a cantidades de resinas epoxídicas basadas en naftaleno en relación con el componente epoxi se expresan como una proporción de los componentes epoxi que pueden estar presentes en la composición de resina.

Alternativamente, la resina epoxídica puede ser copolimerizada con cualquier resina no epoxídica adecuada. Resinas no epoxídicas que se pueden utilizar en cualquier realización incluyen, pero no se limitan a las descritas en esta memoria.

Las resinas epoxídicas no naftaleno pueden estar presentes en la resina epoxídica en una cantidad menor que o igual a 80 % en peso. El sistema de resina puede comprender al menos una resina termoestable adicional, en donde la resina termoestable adicional es resinas epoxídicas no basadas en naftaleno o resina epoxídica no naftaleno tal como se describe en esta memoria.

- En una realización de la invención, el agente de curado comprende uno o más de los siguientes agentes de curado: 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 4-metil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 4-cloro-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-etil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-yodo-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 3-bromo-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 9-(4-metilaminofenil)-9-(4-etilaminofenil)fluoreno, 1-cloro-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-metil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2,6-dimetil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 1,5-dimetil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-fluoro-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2,7-dinitro-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-cloro-4-metil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2,7-dicloro-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-acetil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-metil-9,9-bis(4-metilaminofenil)fluoreno, 2-cloro-9,9-bis(4-etilaminofenil)fluoreno o 2-t-butil-9,9-bis(4-metilaminofenil)fluoreno.
- En una realización adicional de la invención el agente de curado comprende uno o más de los siguientes agentes de curado: bis(aminofenil secundario)fluorenos o una mezcla de los bis(aminofenil secundario)fluorenos y un (aminofenil primario)(aminofenil secundario)fluoreno. En un primer aspecto de esta realización, el agente de curado comprende: 9,9-bis(4-metilaminofenil)fluoreno, 9-(4-metilaminofenil)-9-(4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(4-etilaminofenil)fluoreno, 9-(4-etilaminofenil)-9-(4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(4-propilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(4-isopropilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(4-butilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-metil-4-metilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-cloro-4-metilaminofenil)fluoreno, 9-(4-metilaminofenil)-9-(4-etilaminofenil)fluoreno, 4-metil-9,9-bis(4-metilaminofenil)fluoreno o 4-cloro-9,9-bis(4-metilaminofenil)fluoreno. En un segundo aspecto de esta realización, el agente de curado comprende bis(aminofenil primario)fluorenos estéricamente impedidos. En un tercer aspecto de esta realización, el agente de curado comprende 9,9-bis(3-metil-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-etil-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-fenil-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-dimetil-4-metilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-dimetil-4-aminofenil)fluoreno, 9-(3,5-dimetil-4-metilaminofenil)-9-(3,5-dimetil-4-aminofenil)fluoreno, 9-(3,5-dietil-4-aminofenil)-9-(3-metil-4-aminofenil)fluoreno, 1,5-dimetil-9,9-bis(3,5-dimetil-4-metilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-diisopropil-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-cloro-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-dicloro-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-dietil-4-metilaminofenil)fluoreno o 9,9-bis(3,5-dietil-4-aminofenil)fluoreno.
- En una realización adicional de la presente invención el agente de curado comprende un agente de curado de aminofenil fluoreno sustituido con halógeno.

La composición de la invención puede comprender ignífugos, tales como componentes basados en fósforo. Los componentes basados en fósforo pueden estar en forma de aditivos o pueden estar integrados con el agente de curado o las resinas epoxídicas. El fósforo puede incorporarse en la cadena principal de la resina epoxídica o el agente de curado. Agentes de curado ignífugos adecuados pueden comprender bis(4-nitrofenil)metilfosfonato, bis(4-aminofenil)metilfosfonato, óxido de bis(3-aminofenil)metilfosfina y óxido de bis(4-aminofenil)metilfosfina. Resinas epoxídicas ignífugas adecuadas pueden comprender fosfito de triglicidilo, fosfato de triglicidilo, fosfonatos de diglicidilalquilo, tales como fosfonato de diglicidilmetilo y fosfonato de diglicidilfenilo, u otros compuestos epoxídicos que contienen fósforo.

Ignífugos comercialmente disponibles pueden comprender Polydis suministrada por Struktol, o Exolit EP150, Exolit EP200 suministrado por Clariant.

En una realización preferida, la composición de resina es adecuada como una composición de resina de moldeo por transferencia de resina (RTM). La composición de resina puede calentarse a una temperatura que varía de 20 a 90 °C, preferiblemente de 50 a 90 °C, más preferiblemente de 50 a 85 °C, y lo más preferiblemente de 60 a 80 °C y/o combinaciones de los intervalos mencionados anteriormente, antes de infundir una estructura para reducir la viscosidad de la composición de resina.

## EJEMPLOS

La invención se explicará ahora adicionalmente a modo de ejemplo solo con referencia a los siguientes Ejemplos 1 a 4.

### 45 Ejemplo 1

Se proporcionó una composición de caucho de núcleo-envuelta MX136 suministrada por KaneAce. Esta composición contenía una resina epoxídica de bisfenol F de peso equivalente epoxi (EEW) 220 y una dispersión del 25 % en peso de una partícula de caucho de núcleo-envuelta.

Una mezcla se preparó a partir de 70 g de MX136 en combinación con 45 g de resina epoxídica de bisfenol F GY285 Araldite. La mezcla se preparó en un recipiente de mezcladura y se calienta a 80°C. Luego se añadieron 67 g de un polvo de agente de curado de 9,9-bis(4-amino-3-cloro-fenil)-fluoreno (CAF) y se mezcló hasta que se dispersó. El CAF fue suministrado por TCI Europe NV. Luego se aplicó una presión de vacío para desgasificar la mezcla de resina. Esta

resina mixta se utilizó para preparar un laminado compuesto mediante un proceso de moldeo por transferencia de resina (RTM) de una estructura de 12 capas de tejido de carbono G0926 D E01. Éste es una tela de carbono tejido de 5 lazadas de un peso de 370 g/m<sup>2</sup> y que contiene haces de hilos de 6K. Esta tela fue suministrada por Hexcel.

5 La mezcla de resina se inyecta desde un recipiente de resina a 80°C en un molde cerrado que contiene las 12 capas de G0926 tejido de carbono con estructura [(+/-45)(0/90)]<sub>3s</sub>. El molde se mantuvo en una prensa calentada a 150-160°C durante el proceso de inyección, luego se calentó posteriormente a 190°C durante un período de 2 horas para curar la disposición y formar el laminado. Después del curado, el laminado se retiró de la prensa y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El laminado resultante tenía un volumen de fibra del 58% medido de acuerdo con la Norma ASTM D3171.

10 El laminado se sometió a ensayo para determinar la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) en húmedo por análisis mecánico dinámico (DMA) de acuerdo con la Norma EN6032 después de acondicionar las muestras durante 14 días en agua a 70°C. La compresión después del impacto (CAI) del laminado se determinó a una energía del impacto de 25 J de acuerdo con la Norma EN6038.

**Ejemplos 2 a 5**

15 Utilizando el mismo procedimiento que para el Ejemplo 1, se prepararon resinas a partir de los mismos componentes, pero, además, diferentes cantidades de una resina epoxídica basada en naftaleno MY816 tal como se suministra por Huntsman (diglicidiléter de 1,6 dihidroxi naftaleno) a la formulación de resina en las cantidades que se muestran a continuación:

Tabla 1. Composición de resinas

Componente	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
<b>MX136</b>	70	70	70	70
<b>GY285</b>	45	17	16	3
<b>CAF</b>	67	66	70	68
<b>MY816</b>	0	23	29	37
<b>% en peso resina epoxídica basada en naftaleno de resina epoxídica total</b>	0	25	30	40

20 Los laminados se prepararon mediante RTM de la misma manera que en el Ejemplo 1, y se sometieron a ensayo de la misma manera utilizando los ensayos estándar anteriormente descritos para la medición de T<sub>g</sub> y CAI.

Tabla 2; Resultados del ensayo

Ensayo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
<b>T<sub>g</sub> en húmedo (14 días a 70°C) (°C)</b>	137	153	154	159
<b>CAI (25J) (MPa)</b>	284	281	264	246
<b>% en peso resina epoxídica basada en naftaleno de resina epoxídica total</b>	0	25	30	40

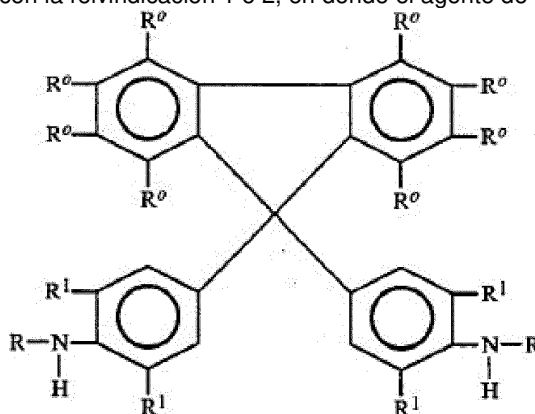
25

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina para producir una pieza de material compuesto, que comprende:  
 a. un primer componente de resina que comprende una resina epoxídica de glicidiléter,  
 b. un segundo componente de resina que comprende una resina epoxídica basada en naftaleno,  
 c. un agente de curado de amino-fenil fluoreno,  
 en donde los componentes de resina epoxídica a) y b) contienen de 12 a 32 % en peso del segundo componente de resina.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición tiene una  $T_g$  en húmedo de al menos 130°C cuando se cura a 190°C durante 120 minutos, tal como se mide por análisis dinámico mecánico después de dos semanas de inmersión en agua a una temperatura de 70°C.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el agente de curado tiene la fórmula estructural



en donde cada uno de los  $R^o$  se selecciona independientemente de hidrógeno y grupos que son inertes en la polimerización de compuestos que contienen grupos epóxido, que se seleccionan preferiblemente de halógeno, grupos alquilo que tienen 1 a 6 átomos de carbono, lineales y ramificados, fenilo, nitro, acetilo y trimetilsililo;  
 cada uno de los R se selecciona independientemente de hidrógeno y grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, lineales y ramificados; y  
 cada uno de los  $R^1$  se selecciona independientemente de R, hidrógeno, fenilo y halógeno.

4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el curativo comprende uno o más de los siguientes agentes de curado: 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 4-metil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 4-cloro-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-etil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-yodo-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 3-bromo-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 9-(4-metilaminofenil)-9-(4-etilaminofenil)fluoreno, 1-cloro-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-metil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2,6-dimetil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 1,5-dimetil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-fluoro-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 1,2,3,4,5,6,7,8-octafluoro-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2,7-dinitro-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-cloro-4-metil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2,7-dicloro-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-acetil-9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 2-metil-9,9-bis(4-metilaminofenil)fluoreno, 2-cloro-9,9-bis(4-etilaminofenil)fluoreno o 2-t-butil-9,9-bis(4-metilaminofenil)fluoreno.

5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el agente de curado comprende uno o más de los siguientes agentes de curado: bis(aminofenil secundario)fluorenos o una mezcla de los bis(aminofenil secundario)fluorenos y un (aminofenil primario)(aminofenil secundario)fluoreno.

6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el agente de curado comprende: 9,9-bis(4-metilaminofenil)fluoreno, 9-(4-metilaminofenil)-9-(4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(4-etilaminofenil)fluoreno, 9-(4-etilaminofenil)-9-(4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(4-propilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(4-isopropilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(4-butilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-metil-4-metilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-cloro-4-metilaminofenil)fluoreno, 9-(4-metilaminofenil)-9-(4-etilaminofenil)fluoreno, 4-metil-9,9-bis(4-metilaminofenil)fluoreno o 4-cloro-9,9-bis(4-metilaminofenil)fluoreno.

7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el agente de curado comprende bis(aminofenil primario)fluorenos estéricamente impedidos.



8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el agente de curado comprende 9,9-bis(3-metil-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-etil-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-fenil-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-dimetil-4-metilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-dimetil-4-aminofenil)fluoreno, 9-(3,5-dimetil-4-metilaminofenil)-9-(3,5-dimetil-4-aminofenil)fluoreno, 9-(3,5-dietil-4-aminofenil)-9-(3-metil-4-aminofenil)fluoreno, 1,5-dimetil-9,9-bis(3,5-dimetil-4-metilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-diisopropil-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-cloro-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-dicloro-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-dietil-4-metilaminofenil)fluoreno o 9,9-bis(3,5-dietil-4-aminofenil)fluoreno.
9. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente de curado comprende un agente de curado de amino-fenil fluoreno sustituido con halógeno.
10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el primer componente de resina comprende al menos uno de diglicidiléter de bisfenol A (BPA) y/o diglicidiléter de bisfenol-F (BPF) y derivados de los mismos.
11. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el primer componente comprende una resina epoxídica difuncional, preferiblemente el epoxi difuncional tiene dos grupos funcionales epoxídicos.
12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 11, en donde las resinas epoxídicas difuncionales comprenden diglicidiléter de bisfenol F, bisfenol A (opcionalmente bromado), novolacas epoxídicas de fenol y cresol, glicidiléteres de aductos de fenol-aldehído, glicidiléteres de dioles alifáticos, diglicidiléter, dietilenglicol diglicidiléter, resinas epoxídicas aromáticas, poliglicidiléteres alifáticos, olefinas epoxidadas, resinas bromadas, glicidilaminas aromáticas, glicidilimidinas y amidas heterocíclicas, éteres glicidílicos, resinas epoxídicas fluoradas y/o cualquier combinación de las mismas.
13. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el segundo componente está presente en una cantidad igual o superior al 10 % en peso, preferiblemente, en una cantidad igual o superior al 15 % en peso, más preferiblemente en una cantidad igual o superior al 20 % en peso.
14. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los componentes no naftalenos de la composición están presentes en una cantidad inferior o igual al 90 % en peso, preferiblemente en una cantidad inferior o igual al 85 % en peso, más preferiblemente, en una cantidad inferior o igual al 80 % en peso.
15. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición comprende una resina termoestable adicional, en donde la resina termoestable adicional es resina epoxídica no basada en naftaleno o resina epoxídica no naftaleno tal como se describe en esta memoria.
16. Uso de un sistema de resinas para producir una pieza de material compuesto que comprende un material de resina y un material de refuerzo, formando el sistema de resinas al menos parte del material de la resina, comprendiendo dicho sistema:  
 un componente de resina epoxídica;  
 un agente de curado de amino-fenil fluoreno, y  
 en donde del 12 al 32 % en peso del componente de resina epoxídica comprende uno o más componentes de resina epoxídica basada en naftaleno.