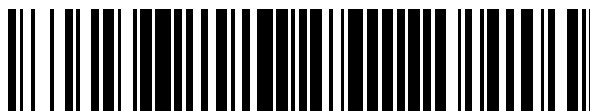


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 217**

51 Int. Cl.:

B29C 33/40 (2006.01)

C08G 59/32 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2010** **E 10705356 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014** **EP 2421687**

54 Título: **Método para preparar moldes y herramientas químicamente resistentes y composición química para el método**

30 Prioridad:

24.04.2009 EP 09158740

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

16.07.2014

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
Legal Services Department - IP Klybeckstrasse
200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

HOWLAND, DUNCAN

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 477 217 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).

MÉTODO PARA PREPARAR MOLDES Y HERRAMIENTAS QUÍMICAMENTE RESISTENTES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA PARA EL MÉTODO

DESCRIPCIÓN

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición curable de dos componentes que comprende un componente de resina y un componente de endurecedor y al uso de la composición curable para preparar moldes y herramientas sin costuras.

10

Antecedentes de la invención

Las composiciones de dos componentes curables se usan en una amplia variedad de campos, por ejemplo adhesivos, materiales compuestos reforzados con fibra, pastas de modelado, recubrimientos, sellantes, masillas, mástiques, compuestos de detención, materiales de calafateo, encapsulantes y recubrimientos de superficie tales como pinturas. El tiempo de curado de tales composiciones tras el mezclado de los componentes depende de muchos factores, por ejemplo la naturaleza de los materiales curables y la temperatura. Los ejemplos de sistemas de resinas de 2 componentes ampliamente conocidos incluyen sistemas de epoxi/amina; de isocianato/poliol y de epoxi/anhídrido y también sistemas híbridos tales como sistemas de epoxi;acrilato/amina y de epoxi;isocianato/poliol;amina.

15

20

La preparación de modelos dentro de las industrias automotriz, aeroespacial, ferroviaria, de turbinas de viento y marina depende ampliamente de tales composiciones. Existe la necesidad de producir modelos maestros precisos de manera dimensional, particularmente de mayor formato. Estos modelos se usan por ingenieros para la fabricación de moldes de producción para la elaboración de piezas. Cada vez más, estas industrias buscan eliminar la etapa del modelo maestro y fabricar directamente moldes funcionales.

25

Los moldes para su uso en la industria de elaboración de materiales compuestos a menudo se preparan ellos mismos con materiales compuestos, que utilizan especialmente composiciones de resina termoestable con refuerzos de fibra o mineral.

30

Específicamente, los moldes detallados en esta invención se emplean para preparar piezas curando resinas termoestables líquidas, que por ejemplo contienen poliéster insaturado (UPE) o éster vinílico (VE) en disoluciones con monómeros reactivos como monómeros vinílicos o acrílicos (en particular estireno) curados mediante polimerización por radicales libres. El curado de estas composiciones de poliésteres insaturados (UPE) o de ésteres vinílicos (VE) sólo puede llevarse a cabo generalmente en presencia de estos monómeros insaturados reactivos adicionales como estireno sustituido o no sustituido, monómeros de vinilo, acrilatos o metacrilatos. Sin embargo, estos monómeros reactivos pueden provocar una degradación de los moldes.

35

40

La producción de moldes normalmente requiere un modelo o maestro a escala real (a menudo denominado núcleo) sobre el que se conforma el molde, normalmente usando resinas termoestables líquidas, mediante un procedimiento de laminación con refuerzos de fibra, o colando con refuerzos de carga mineral.

45

Las pastas de modelado sin costuras (SMP) se usan para la producción de modelos maestros. Hasta ahora, no existía ningún método satisfactorio para producir directamente un molde (es decir sin el uso de un modelo maestro) a partir de composiciones de SMP, que ofreciera resistencia química suficiente a los monómeros reactivos empleados en composiciones de resina termoestable líquida (especialmente estireno) para permitir la producción de piezas en serie de más de 1-5 piezas. Antes, el ataque químico y físico de la superficie de la composición de SMP tenía lugar durante la elaboración de piezas, provocando una degradación de la calidad de la superficie, que aumentaba considerablemente con el número de piezas preparadas. Un ataque químico de esta naturaleza se acepta ampliamente que procede de los monómeros reactivos y los disolventes de bajo peso molecular usados en la formulación de resinas termoestables. La resistencia química se mide a menudo usando ensayos de inmersión de muestras en un monómero reactivo, tal como se usa comúnmente en resinas termoestables. La absorción por las muestras sumergidas en estireno durante 14 días puede indicar de manera útil la resistencia del material al ataque de estireno: la absorción se expresa como porcentaje del peso de muestra. Las formulaciones existentes normalmente presentan una absorción de estireno (14 días a 40°C) mayor del 15% en peso.

50

55

En el documento WO2006/024676 se da a conocer una composición para preparar modelos y herramientas resistentes a alta temperatura. La composición contiene una resina epoxídica, un agente tixotrópico y un sistema de endurecedor que comprende al menos una polietilenimina, al menos otra amina que tiene al menos dos grupos aminohidrógeno y al menos otro agente de curado epoxídico que tiene reactividad latente, en la que los componentes del sistema de endurecedor están presentes en una cantidad suficiente para efectuar el curado de la resina epoxídica.

60

65

El documento WO03/051649 da a conocer otro procedimiento para preparar modelos libres de líneas de unión. En el

procedimiento reivindicado se usa una pasta curable tixotrópica de baja densidad que comprende una composición de resina y microbalones. La resina puede comprender una resina epoxídica, un agente tixotrópico y un endurecedor que comprende al menos una polietilenimina y al menos otra amina que tiene al menos dos grupos aminohidrógeno.

5 La resistencia química al estireno y otros monómeros de bajo peso molecular es mala. Las composiciones curadas absorben estireno, con la consecuencia de que la composición curada se hincha y puede observarse un agrietamiento, provocando degradación adicional.

10 Por tanto, existe la necesidad de composiciones curables útiles para preparar modelos o herramientas que tengan una resistencia química mejorada a los monómeros de bajo peso molecular. Adicionalmente, tales composiciones deben tener las características físicas requeridas para permitir la producción de un molde sin costuras para moldear disoluciones de monómero de resina termoestable. Un requisito del procedimiento de curado de composiciones curables es que el calor de reacción no sea demasiado alto, es decir que la temperatura exotérmica máxima durante el curado sea lo suficientemente baja para no provocar deformación o daño del material de subestructura de soporte.

15 Además, la composición debe tener una reología tal, que las composiciones puedan aplicarse para conformar una película sin costuras con propiedades de no hundimiento, incluso cuando se aplique a una superficie vertical a un grosor de hasta 30 mm, baja contracción y exoterma durante el curado, buenas propiedades de molienda y resistencia mecánica.

20 Sumario de la invención

El contenido de la presente invención es un método para producir una herramienta o un molde que comprende:

25 (A) aplicar una pasta de modelado sin costuras que comprende al menos un sistema de resina (a) y al menos un sistema de endurecedor (b) sobre un sustrato para conformar una película continua de material curable

(B) curar la pasta de modelado sin costuras,

30 caracterizado porque el sistema de resina (a) comprende una resina epoxídica (a1) que tiene una funcionalidad epoxi promedio por encima de 2 y el sistema de endurecedor (b) comprende un compuesto de amina (b1) que tiene una funcionalidad amina promedio por encima de 2.

Un contenido adicional de la presente invención es una composición curable que comprende

35 (a) un sistema de resina que comprende una resina epoxídica (a1) que tiene una funcionalidad epoxi promedio por encima de 2, y

(b) un sistema de endurecedor que comprende un compuesto de amina (b1) que tiene una funcionalidad amina promedio por encima de 2,

40 en la que el sistema de resina (a) comprende una resina epoxídica (a1) que tiene una funcionalidad epoxi promedio de ≥ 3 , seleccionada de glicidilaminas polifuncionales, y

45 el sistema de endurecedor (b) comprende un compuesto de amina (b1) que tiene una funcionalidad amina promedio de ≥ 4 ,

y el uso de dicha composición como pasta de modelado sin costuras o para la preparación de moldes, modelos y herramientas sin costuras.

50 Sorprendentemente se ha encontrado que los métodos para producir una herramienta o molde usando la composición especificada producen piezas con propiedades superiores. En particular, la resistencia química se mejoró considerablemente.

55 La composición según la invención puede usarse como pasta de modelado sin costuras y para la preparación de moldes, modelos y herramientas sin costuras. Según la invención, los componentes preferidos del método también son los componentes preferidos de la composición.

Descripción detallada de la invención

60 En el método según la presente invención, se usa una pasta de modelado sin costuras que comprende una composición curable de dos componentes que comprende (a) un sistema de resina especial y (b) un sistema de endurecedor especial.

65 El método de presente invención puede aplicarse convenientemente usando un equipo de dispensado/mezclado en máquina. En una etapa adicional (C) del método, la capa de SMP se mecaniza hasta la forma final.

El sistema de resina (a) puede consistir en una o más resinas epoxídicas que son por sí mismas líquidas o pueden ser una mezcla líquida de una o más resinas epoxídicas sólidas con una o más resinas epoxídicas líquidas o pueden ser una o más resinas epoxídicas sólidas disueltas en un diluyente tal como cualquier diluyente usado convencionalmente en composiciones de resina epoxídica.

5 La resina epoxídica (a1) puede seleccionarse de cualquier resina epoxídica que contiene más de 2 grupos funcionales en su molécula. En una realización preferida de la presente invención, el sistema de resina (a) puede comprender resinas epoxídicas (a1) que tienen una funcionalidad epoxi de 3 o más. La resina epoxídica (a1) que
10 tiene 3 o más grupos funcionales se selecciona preferiblemente de glicidilaminas, más preferiblemente de N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metileno-bisbencenammina, triglicidil-p-aminofenol, triglicidil-m-aminofenol o cualquier mezcla de éstos. Se prefieren especialmente los poliglicidil éteres de bisfenol A y las glicidilaminas. Ejemplos de glicidilaminas adecuadas son Araldite® MY 0600-CH, MY 721 y MY 0510 de Huntsman y Tetrad® X y Tetrad® C disponibles de Mitsubishi Gas Chemicals Co.

15 Preferiblemente, el sistema de resina (a) comprende además una resina epoxídica (a2) con una funcionalidad promedio ≤ 2 .

La resina epoxídica (a2) se selecciona preferiblemente de compuestos epoxídicos que son mono o diglicidil éteres de un alcohol polihidroxilado tal como 1,4-butanodiol o 1,3-propanodiol o, preferiblemente, un mono o diglicidil éter de un fenol polihidroxilado, por ejemplo un bisfenol tal como bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F) o 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), o un mono o diglicidil éter de una novolaca formada de formaldehído y un fenol, tal como el propio fenol o un cresol. También pueden usarse mezclas de estos compuestos.

20 En una realización preferida, la resina epoxídica (a) es una mezcla de resinas epoxídicas que tienen una funcionalidad epoxi de 3 o más (a1) y resinas epoxídicas mono o difuncionales (a2). El componente de resina comprende la resina epoxídica (a1) preferiblemente en una cantidad de al menos 10% en peso, basada en el peso total del componente de resina.

25 Se ha encontrado que la resistencia química se mejora significativamente cuando la funcionalidad epoxi promedio del sistema de resina está por encima de 6,3 eq./kg basada en los componentes de resina.

30 En una realización preferida, el componente de resina (a) comprende además un monómero de acrilato y/o de metacrilato (a3) (denominado (met)acrilato). El monómero de (met)acrilato (a3) puede seleccionarse de ésteres de ácido (met)acrílico u oligómeros de los mismos y está presente en una cantidad del 1 al 20% en peso, basada en el peso total del sistema de resina (a). El componente (a3) es útil en la reducción de la temperatura exotérmica máxima durante el curado.

35 El sistema de endurecedor (b) comprende un compuesto de amina (b1) que tiene una funcionalidad amina promedio por encima de 2, preferiblemente una funcionalidad amina promedio ≥ 3 , en particular ≥ 4 .

40 El compuesto de amina que tiene una funcionalidad amina promedio por encima de 2, preferiblemente 3 o más, se selecciona preferiblemente de polialquilenpoliaminas. Ejemplos preferidos son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilpentriamina o tripropilpentetramina; derivados de N-hidroxiálquilo de polialquilenpoliaminas tales como N-(hidroxi-etil)dietilentriamina o derivado de mono-N-2-hidroxipropilo de trietilentetramina; polioxiálquilenpoliaminas tales como polioxi-etil y polioxi-propilpentriaminas; poliaminas cicloalifáticas que tienen un grupo amino o aminoalquilo unido al anillo; poliaminas aromáticas; aductos terminados en amina de resinas epoxídicas con aminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas tal como se describió anteriormente; N-aminoalquilpiperazinas con tres grupos amino o más; y poliaminoamidas, por ejemplo productos de reacción de polialquilenpoliaminas, tales como los mencionados anteriormente, con ácidos grasos insaturados polimerizados, por ejemplo ácidos de aceite vegetal polimerizados tales como ácidos linoleico o ricinoleico trimerizados. Según la invención puede usarse cualquier mezcla de estas aminas.

45 En una realización preferida del método, el sistema de endurecedor comprende además un aminocompuesto que tiene una funcionalidad amina promedio ≤ 2 . Los compuestos (b2) se seleccionan preferiblemente de alquilenmono o diaminas; polialquilenmono o diaminas; derivados de N-hidroxiálquilo de polialquilenmono; polioxiálquilenmono o diaminas; N,N-dialquilalquilenmono o diaminas; mono o diaminas cicloalifáticas que tienen un grupo amino o aminoalquilo unido al anillo; mono o diaminas aromáticas; aductos terminados en amina de resinas epoxídicas con mono o diaminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas; N-aminoalquilpiperazinas; y mono o diaminoamidas o una mezcla de dos o más de tales aminas.

50 Los endurecedores de amina aromática, alifática y cicloalifática se prefieren habitualmente para su uso como componente (b) de la composición. La cantidad de (b) oscila preferiblemente entre aproximadamente 0,75 y 1,25 equivalentes de aminohidrógeno por 1,2 equivalentes de epóxido de la resina epoxídica (a). En una realización preferida de la presente invención, el sistema de endurecedor (b) comprende una mezcla de compuestos de amina, es decir una mezcla de compuestos de mono/diamina y de compuestos de poliamina. La funcionalidad amino promedio de los aminocompuestos presentes en el sistema de endurecedor (b) está por encima de 2.

5 El componente de resina (a) puede comprender adicionalmente un agente tixotrópico. El agente tixotrópico es preferiblemente un agente tixotrópico que se basa en gran parte en los enlaces de hidrógeno entre partículas para lograr su efecto tixotrópico, especialmente una sílice pirogénica hidrófila u otro silicato. La cantidad de agente tixotrópico requerida para inducir propiedades tixotrópicas puede depender de la naturaleza de la resina epoxídica específica y del agente tixotrópico específico usado. Esta cantidad es generalmente de desde el 1 hasta el 20%, preferiblemente desde el 3 hasta el 15%, en peso basada en el peso del componente de resina (1). Éste es un agente tixotrópico "físico".

10 Preferiblemente, la composición también contiene un agente de potenciación tixotrópico que aumenta la tixotropía (física) cuando se mezcla con el agente tixotrópico. Un agente de potenciación tixotrópico preferido es polietilenimina que puede tener un peso molecular (PM) de desde 700 hasta 1000000 o más, preferiblemente desde 5000 hasta 1000000, especialmente desde 25000 hasta 1000000, particularmente de 500000 a 1000000 y lo más preferiblemente de 500000 a 750000. Tales polietileniminas están comercialmente disponibles o pueden prepararse a partir de etilenimina mediante procedimientos conocidos.

15 En determinadas realizaciones específicas de la invención, la cantidad de polietilenimina es tal que la composición de resina epoxídica no fluye antes de su gelificación, lo que en algunos casos requiere de varias horas. La cantidad de polietilenimina necesaria para conferir propiedades no fluidas durante un tiempo dado puede determinarse fácilmente mediante un experimento simple. Para las composiciones de la invención que contienen los componentes especialmente preferidos, se prefiere una cantidad de polietilenimina de desde 0,2 hasta 2 partes en peso por 100 partes en peso de la resina epoxídica.

20 La composición de resina epoxídica puede formarse convenientemente agitando una mezcla preformada de los componentes del sistema de resina (a) junto con una mezcla preformada del sistema de endurecedor (b). El agente tixotrópico también puede estar convenientemente presente en la mezcla de resina o de endurecedor.

25 La composición curable de dos componentes preparada según la presente invención, también puede contener componentes adicionales, tales como diluyentes, cargas (tal como carbonato de calcio), fibras, pigmentos, colorantes, retardadores del fuego, agentes antiespumantes, agentes humectantes y agentes de tenacidad poliméricos. Estos materiales auxiliares pueden añadirse convenientemente con el componente de resina o de endurecedor.

30 La composición curable de dos componentes según la invención se usa preferiblemente como pasta de modelado sin costuras. Las técnicas para dispensar pastas de modelado se conocen en la técnica, por ejemplo usando una maquinaria Tartler Nodopox. Convenientemente, se llenan tambores separados con los componentes de resina y de endurecedor. La aplicación de baja presión por medio de una placa de arrastre a los tambores facilita el bombeo de los materiales. Preferiblemente, las bombas suministran la resina y el endurecedor desde los tambores hasta un bloque de mezcla donde se mezclan la resina y el endurecedor. El tiempo de residencia en el bloque de mezcla, la velocidad de agitación mecánica y la longitud del tubo flexible unido a la cámara influyen en la homogeneidad de la mezcla.

35 Se prefiere particularmente el uso de mezclas de resina de baja viscosidad, el intervalo de viscosidad preferido es de 1 a 1000 Pa·s a 25°C (reómetro AR-G2 de TA Instruments, 25°C, placa de 20 mm/placa, velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹). Una viscosidad demasiado alta en los componentes da como resultado una necesidad de bombeo a alta presión para dispensar la pasta. Composiciones de viscosidad mucho mayor son las aplicadas, conocidas en la técnica como masillas, que son semisólidas y no pueden bombearse ni pueden dispensarse en máquina.

40 Las composiciones preferidas deben tener una resistencia a la temperatura en el intervalo de 60 a 130°C.

45 Preferiblemente, la pasta se usa para crear el molde mediante la producción de una superficie superior lisa y que puede mecanizarse que cubre el soporte. Una capa de la pasta se dispensa sobre la superficie de la estructura de soporte con una máquina de dosificación y mezclado de alto rendimiento en forma de una capa continua que cubre la totalidad del modelo, la superficie superior así como los lados [inclinados o verticales]. La pasta se aplica preferiblemente a un grosor de aproximadamente 5 mm a aproximadamente 30 mm de grueso, más preferiblemente a aproximadamente 15 mm de grueso. Se requiere que muestre buenas propiedades de no hundimiento y de resistencia al corrimiento cuando se aplica sobre una superficie vertical. Normalmente, se requiere una resistencia al corrimiento mínima de un grosor de 25 mm sobre una superficie vertical. Luego la pasta se cura y se mecaniza. Las pastas según la invención, proporcionan particularmente una unión sin costuras que permite superficies lisas para producir moldes y herramientas de alta funcionalidad.

50 El curado de la resina curable puede verse afectado según la práctica convencional en la aplicación particular. En general, se permite que la composición se cure a temperatura ambiental. Opcionalmente, en esta fase, la pieza puede mecanizarse hasta dimensiones aproximadas, luego curarse posteriormente para efectuar la reacción completa, luego puede realizarse un mecanizado final hasta las dimensiones requeridas. Las superficies pueden tratarse para sellar la superficie o proporcionar una superficie no pegajosa antes de comenzar la producción del

molde o de la herramienta.

Con el fin de cumplir los requisitos globales para un material resistente a la temperatura aceptable, la composición curada debe tener una temperatura de deflexión térmica (HDT) mayor de 50°C y preferiblemente mayor de 70°C.

El mecanizado o el corte puede llevarse a cabo usando herramientas convencionales (por ejemplo torno) o máquinas de corte, tales como máquinas de molienda, centros de mecanizado y similares, con el fin de lograr la forma deseada. Se prefiere el uso de una máquina con control numérico por computadora (CNC). Por tanto, la presente invención es adecuada para la producción de modelos maestros, moldes y herramientas.

Se apreciará que el procedimiento de fabricación total de un molde o herramienta usando el método de la presente invención es simplificado, es más económico y más rápido que un método convencional que requiere adicionalmente la fabricación de un modelo maestro, por ejemplo usando metal, madera, yeso, mástiques, materiales laminados reforzados con fibra y pastas de modelado, y posteriormente la fabricación de un molde. Una ventaja adicional e importante es que la superficie del modelo resultante por toda el área [lados superiores así como verticales o inclinados] está sin costuras y libre de líneas de unión.

Además de las ventajas mencionadas anteriormente (concretamente un procedimiento más rápido, mejor capacidad de mecanizado, características superficiales más lisas y mayor eficacia global), la pasta usada en la presente invención muestra baja contracción lineal y puede usarse para producir grandes moldes que son dimensionalmente muy estables. El artículo terminado tiene una excelente resistencia de borde, dureza Shore curada, resistencia a la flexión, alta temperatura de deflexión térmica y resistencia a la compresión, así como un bajo coeficiente de expansión térmica.

Ahora se ilustrará la presente invención mediante referencia a los siguientes ejemplos no limitativos. Todas las piezas y los porcentajes se proporcionan en una base en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Ejemplos de la invención

Las tablas facilitadas a continuación muestran formulaciones de ejemplo de pastas de modelado sin costuras típicas y SMP comparativas tal como se describieron en publicaciones anteriores, más detalles de esta invención.

Se usa la siguiente terminología:

Razón de mezcla

La razón (facilitada en volumen y peso) de resina y endurecedor mezclados juntos para preparar las muestras curadas.

Temperatura exotérmica máxima

Se mezclan los dos componentes para dar una composición similar a una pasta (pasta de modelado sin costuras = SMP) a una temperatura de partida de 23°C y luego se aplica a 30 mm de grosor a un sustrato de poliestireno expandido (densidad de 30 kg/m⁻³) y se coloca en un horno a 40°C para curar. Se inserta un termopar para medir la temperatura en el centro de la capa de pasta. La temperatura exotérmica máxima se define como la temperatura más alta medida en la SMP durante el curado del material.

Densidad

Se determina la densidad de la formulación curada a 23°C (norma ISO 1183).

Dureza

Penetrómetro tipo Shore D (norma ISO 868).

Temperatura de transición vítrea (Tg)

Medida mediante DSC, 10°C/min en el material completamente curado (norma IEC 1006)

Medidas de absorción de estireno

Se cortan las muestras a medida (40 x 40 x 10 mm) y se pesan en una balanza precisa antes de que se sumerjan en estireno durante 14 días a 40°C. Tras la inmersión, se permite que todas las muestras se sequen sobre papel absorbente durante 1 hora a 23°C antes de pesar nuevamente. La absorción se expresa como porcentaje del peso

de muestra.

Materiales de partida usados

5

Tabla 1

Tipo	Nombre	Proveedor	Fin
Resina epoxídica de bisfenol A	Araldite® GY 240 Araldite® GY 260	Huntsman	Resina epoxídica BADGE convencional Resina epoxídica BADGE convencional
Resina epoxídica multifuncional	Araldite® MY 0510	Huntsman	Triglicidil éter de para-aminofenol. Funcionalidad de epóxido de 3.
Monómero acrílico	M Cure® 400	Sartomer	Monómero de acrilato alifático
Alcohol bencílico	Alcohol bencílico	Numerosos	Diluyente
Polieteramina alifática	Jeffamine® D-230	Huntsman	Agente de curado de polieteramina alifática difuncional
Trietilentetramina	Aradur® HY 951	Huntsman	Agente de curado de amina tetrafuncional
Agente humectante	Byk® W969	Byk Chemie	Agente humectante
Agente antiespumante	Antifoam® MSA	Dow Corning	Impide la espumación
Poli(etil)enimina	HM Polymin Lupasol® P	BASF	Potenciador para sílice pirogénica
Poli(butirato de vinilo)	Mowital® B75 H	Kuraray	Modificador de la viscosidad
Sílice pirogénica	Aerosil® 380 Cabosil® TS720	Degussa Cabosil	Agentes tixotrópicos
Carga mineral	Durcal® 5	Omya	Carga de carbonato de calcio
Microesferas de vidrio	Scotchlite® K25 Sillite® S60	3M Sil-Trade	Microesferas huecas

Tabla 2

Ejemplos 1 y 2: pastas de modelado sin costuras epoxídicas típicas (documento WO03051649); comparativos			
Ejemplo 3: SMP de alta resistencia a la temperatura (documento WO06024676), comparativo			
Sistema de resina (partes en peso)	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
Resina epoxídica de bisfenol A	50	46	20
Resina epoxídica de bisfenol F		6	
Resina epoxídica multifuncional MY 0510			42
Diluyentes reactivos	2,5	4	
Diluyentes no reactivos	5	2,5	
Monómero de acrilato	5		
Estearato de calcio	4		4
Polvo de PTFE			4
Colorantes no reactivos	1,5	2	
Carga mineral	25	23	10
Agente tixotrópico	5	1,5	6
Esferas huecas termoplásticas	2		
Esferas huecas de vidrio		15	14
Sistema de endurecedor (partes en peso)			
Polieteramina alifática		39	24
Aducto de amina cicloalifática/resina epoxídica de bis A	25		
Difenildiaminosulfona			8
Dietiltoluendiamina			22
Poliol	25		
Diluyentes no reactivos	6	5	
Tensioactivo de silicona	0,02	0,3	
Polvo de PTFE			4
Carga mineral	39	33	27
Agente tixotrópico	3	7,7	3
Esferas huecas termoplásticas	1,98		
Esferas huecas de vidrio		15	12
Razón de resina: endurecedor (partes en peso)	100:100	100:50	100:50
Razón de resina: endurecedor (partes en volumen)	100:100	100:50	100:50
Temperatura exotérmica máxima	67°C	85°C	103°C
Densidad a 23°C	0,75 gcm ⁻³	0,9 gcm ⁻³	1,0 gcm ⁻³
Dureza Shore D a 23°C	60	70	80
Tg máx. (DSC)	71°C	60°C	209°C

Inmersión en estireno: 14 días a 40°C	Curado a TA (23°C)	Absorción de estireno (% en peso)	29,8%	19,4%	4,42%
		Aspecto visual	Gran hinchazón	Completamente agrietado/roto	Algo de agrietamiento
	Curado a TA + 12 h a 60°C	Absorción de estireno (% en peso)	29,6%	19,0%	1,68%
		Aspecto visual	Gran hinchazón	Completamente agrietado/roto	Algo de agrietamiento

Formulaciones 1-5: ejemplos de la invención (Tabla 3)

Tabla 3

Sistema de resina (partes en peso)			Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3
Resina epoxídica de bisfenol A GY 240			46	46	23
Resina epoxídica de bisfenol A GY 260					
Resina epoxídica MY0510					23
Monómero de acrilato M-cure 400			6	6	6
Pasta de pigmento azul DW 0135			0,6	0,6	0,6
Alcohol bencílico			0,8	0,8	0,8
Agente humectante Byk W969			0,6	0,6	0,6
Antifoam MSA			0,02	0,02	0,02
Carbonato de calcio			28,98	28,98	28,98
Estearato de calcio S					
Sílice pirogénica Aerosil 380			2	2	2
Esferas huecas de vidrio Scotchlite K25			15	15	15
Esferas huecas de vidrio Sillite S60					
Sistema de endurecedor (partes en peso)					
Polieteramina alifática Jeffamine D-230			42,6	35,6	42,6
Trietilentetramina				7	
Agente humectante Byk W969			1	1	1
Antifoam MSA			0,02	0,02	0,02
Polietilenimina			0,7	0,7	0,7
Alcohol bencílico			0,7	0,7	0,7
Poli(butirato de vinilo) Mowital B 75 H			2	2	2
Pasta de pigmento marrón DW 0136					
Pigmento amarillo de óxido de hierro Bayferrox 420			1	1	1
Carbonato de calcio Durcal 5			37,68	37,68	37,68
Sílice pirogénica Cabosil TS720			0,8	0,8	0,8
Esferas huecas de vidrio Scotchlite K25			13,5	13,5	13,5
Razón de resina: endurecedor (partes en peso)			100:46	100:37	100:60
Razón de resina: endurecedor (partes en volumen)			100:46	100:37	100:60
Temperatura exotérmica máxima			-	-	-
Densidad a 23°C			0,86 gcm ⁻³	0,86 gcm ⁻³	0,86 gcm ⁻³
Dureza Shore D a 23°C			75	75	75
Tg máx. (DSC)			58°C	73°C	74°C
Inmersión en estireno: 14 días a 40°C	Curado a TA (23°C)	Absorción de estireno (% en peso)	10,6%	5,47%	2,68%
		Aspecto visual	Gran agrietamiento	Ligera deformación superficial	Ligera deformación superficial
	Curado a TA + 12 h a 60°C	Absorción de estireno (% en peso)	6,06%	1,47%	0,85%
		Aspecto visual	Gran agrietamiento	Sin cambio visible	Sin cambio visible

Tabla 3, continuación

Sistema de resina (partes en peso)			Formulación 4	Formulación 5
Resina epoxídica de bisfenol A GY 240				23
Resina epoxídica de bisfenol A GY 260			27	
Resina epoxídica MY0510			27	23
Monómero de acrilato M-cure 400			6	6
Pasta de pigmento azul DW 0135			0,3	0,6
Alcohol bencílico				0,8
Agente humectante Byk W969				0,6
Antifoam MSA			0,02	0,02
Carbonato de calcio			18,08	28,98
Estearato de calcio S			4	
Sílice pirogénica Aerosil 380			2,6	2
Esferas huecas de vidrio Scotchlite K25				15
Esferas huecas de vidrio Sillite S60			15	
Sistema de endurecedor (partes en peso)				
Polieteramina alifática Jeffamine D-230			42,5	35,6
Trietilentetramina			7,5	7
Agente humectante Byk W969				1
Antifoam MSA				0,02
Polietilenimina			0,5	0,7
Alcohol bencílico			0,5	0,7
Poli(butirato de vinilo) Mowital B 75 H				2
Pasta de pigmento marrón DW 0136			0,3	
Pigmento amarillo de óxido de hierro Bayferrox 420				1
Carbonato de calcio Durcal 5			31,4	37,68
Sílice pirogénica Cabosil TS720			2,3	0,8
Esferas huecas de vidrio Scotchlite K25			15	13,5
Razón de resina:endurecedor (partes en peso)			100:50	100:50
Razón de resina:endurecedor (partes en volumen)			100:72	100:50
Temperatura exotérmica máxima			142°C	109°C
Densidad a 23°C			1,0 gcm ⁻³	0,86 gcm ⁻³
Dureza Shore D a 23°C			85	75
Tg máx. (DSC)			96°C	87°C
Inmersión en estireno: 14 días a 40°C	Curado a TA (23°C)	Absorción de estireno (% en peso)	1,05%	1,69%
		Aspecto visual	Sin cambio visible	Sin cambio visible
	Curado a TA + 12 h a 60°C	Absorción de estireno (% en peso)	0,29%	0,16%
		Aspecto visual	Sin cambio visible	Sin cambio visible

Los ejemplos comparativos 1 y 2 (pastas de SMP convencionales) muestran una absorción de estireno del orden del 20-30%, y las muestras mostraron agrietamiento intenso tras la inmersión.

5 El ejemplo comparativo 3 (SMP de alta resistencia a la temperatura) muestra una absorción de estireno mucho menor, pero es muy frágil cuando se cura a bajas temperaturas (de 20°C a 60°C) y tiende a romperse en uso. También es visible algo de agrietamiento tras la inmersión. Es necesaria una temperatura tras el curado mínima de 140°C con el fin de hacer que la pasta curada sea dimensionalmente estable, y por tanto adecuada para producir 10 piezas de precisión. Esta alta temperatura tras el curado hace que este producto sea inadecuado para una gama de aplicaciones en las que sólo pueden lograrse temperaturas de bajas a medias (de 20°C a 60°C).

15 La formulación 1 es una mejora de una pasta de SMP convencional, que no contiene ningún diluyente. Se reduce significativamente la absorción de estireno en comparación con los ejemplos convencionales. Sin embargo, la composición muestra gran agrietamiento tras la inmersión en estireno.

20 Las formulaciones 2 y 3 contienen una proporción o bien de amina o bien de resina epoxídica de alta funcionalidad (es decir funcionalidad >2) respectivamente. Se reduce la absorción de estireno en ambos casos en comparación con la formulación 1. También se mejora mucho el aspecto de la superficie tras la inmersión.

La formulación 4 contiene tanto el endurecedor como la resina de alta funcionalidad y ofrece una reducción adicional de absorción de estireno en comparación con las formulaciones 2 y 3. No fue visible ningún cambio visible de las muestras sumergidas tras 14 días de inmersión a 40°C.

25 Las propiedades (sin curar) de líquido de la resina, el endurecedor y la pasta mezclada son tales que hacen que sea adecuada para su bombeo y mezclado en máquinas de aplicación especializadas como las empleadas comúnmente

en la aplicación de SMP. Sin embargo, la razón de mezcla del producto en volumen (100 de resina:72 de endurecedor) no es una razón deseable para su uso en máquinas de bombeo/dosificación.

5 La Tg de la formulación es tal que la formulación puede resistir las temperaturas encontradas en el moldeado de poliéster insaturado y otras resinas termoestables líquidas sin deformación, lo que es importante para una herramienta.

10 La temperatura exotérmica y la dureza de la formulación son algo altas, lo que puede limitar la utilidad de esta formulación en la práctica. Una alta temperatura exotérmica en una capa gruesa puede provocar deformación y agrietamiento, así que el grosor de aplicación de esta formulación es probable que esté bastante limitado. Una alta dureza hace que la formulación sea difícil de moler hasta las dimensiones finales deseadas, lo que no es deseado para este tipo de producto.

15 La formulación 5 contiene tanto el endurecedor como la resina de alta funcionalidad, y tiene una absorción de estireno similar a la de la formulación 4. No fue visible ningún cambio visible de las muestras sumergidas tras 14 días de inmersión a 40°C.

20 Las propiedades de líquido de los dos componentes todavía hacen que esta formulación sea adecuada para su bombeo y aplicación. Además, se mejora la razón de mezclado hasta 100 de resina:50 de endurecedor en peso y volumen, haciendo que sea altamente adecuada para máquinas de bombeo/dosificación.

25 La densidad de esta formulación es menor que la de la formulación 4, lo que reduce la temperatura exotérmica del material durante el curado, y también la dureza, haciendo que sea más fácil de moler hasta las dimensiones finales. Estas características son beneficiosas para la aplicación del material para producir moldes sin costuras.

30 Los resultados experimentales para la formulación 5 indican las excelentes características de rendimiento, particularmente una reología y una razón de mezcla adecuadas para bombeo y mezclado en máquina, baja absorción de estireno, falta de deformación tras la inmersión y buena resistencia a la temperatura, todas combinadas con la capacidad de usar el producto con una temperatura de curado de sólo 20-60°C.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir una herramienta o un molde que comprende:
- 5 (A) aplicar una pasta de modelado sin costuras que comprende al menos un sistema de resina (a) y al menos un sistema de endurecedor (b) sobre un sustrato para conformar una película continua de material curable
- 10 (B) curar la pasta de modelado sin costuras
- caracterizado porque el sistema de resina (a) comprende una resina epoxídica (a1) que tiene una funcionalidad epoxi promedio por encima de 2 y el sistema de endurecedor (b) comprende un compuesto de amina (b1) que tiene una funcionalidad amina promedio por encima de 2.
- 15 2. Método según la reivindicación 1, que comprende la etapa (C) adicional de mecanizar la capa de SMP hasta la forma final.
3. Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de resina (a) comprende una resina epoxídica (a1) que tiene una funcionalidad epoxi promedio de ≥ 3 , preferiblemente seleccionada de glicidilaminas polifuncionales.
- 20 4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque la glicidilamina se selecciona de N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilendibencenammina, triglicidil-p-aminofenol, triglicidil-m-aminofenol o cualquier mezcla de los mismos.
- 25 5. Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sistema de resina (a) comprende además una resina epoxídica (a2) con una funcionalidad promedio ≤ 2 , preferiblemente seleccionada de mono o diglicidil éteres de un alcohol polihidroxilado, de un fenol polihidroxilado, de una novolaca formada de formaldehído y un fenol o cualquier mezcla de los mismos.
- 30 6. Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sistema de resina (a) es una mezcla de resinas epoxídicas que tienen una funcionalidad epoxi de 3 o más (a1) y una resina epoxídica mono o difuncional o una mezcla de resinas epoxídicas mono o difuncionales (a2).
- 35 7. Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de resina (a) comprende una funcionalidad epoxi promedio por encima de 6 equivalentes epoxi por kilo, preferiblemente $\geq 6,3$ equivalentes epoxi.
- 40 8. Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sistema de resina comprende además al menos un monómero de (met)acrilato (a3) en una cantidad del 1 al 20% en peso, basada en el peso total del sistema de resina (a).
- 45 9. Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sistema de endurecedor (b) comprende un compuesto de amina (b1) que tiene una funcionalidad amina promedio de ≥ 3 , preferiblemente ≥ 4 .
10. Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de amina (b1) que tiene una funcionalidad amina promedio ≥ 3 se selecciona de polialquilenpoliaminas.
- 50 11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque las polialquilenpoliaminas se seleccionan de dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilentiamina, tripropilentetramina; derivados de N-hidroxiálquilo de polialquilenpoliaminas, preferiblemente N-(hidroxiétil)dietilentriamina o derivado de mono-N-2-hidroxipropilo de trietilentetramina; polioxiálquilenpoliaminas, preferiblemente polioxiétilen y polioxiopropilentiaminas; poliaminas cicloalifáticas que tienen un grupo amino o aminoálquilo unido al anillo; poliaminas aromáticas; aductos terminados en amina de resinas epoxídicas con poliaminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas; N-poli aminoálquilpiperazinas; poli aminoamidas; y cualquier mezcla de las mismas.
- 55 12. Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sistema de endurecedor (b) comprende además un aminocompuesto (b2) que tiene una funcionalidad amina promedio ≤ 2 seleccionado de alquilendiaminas; polialquilenmono o diaminas; derivados de N-hidroxiálquilo de polialquilenmono o diaminas; N,N-dialquilalquilendiaminas; mono o diaminas cicloalifáticas que tienen un grupo amino o aminoálquilo unido al anillo; mono o diaminas aromáticas; aductos terminados en amina de resinas epoxídicas con mono o diaminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas; N-aminoálquilpiperazinas; y mono o diaminoamidas o una mezcla de dos o más de tales aminas.
- 60 65

13. Composición curable que comprende
- 5 (a) un sistema de resina que comprende una resina epoxídica (a1) que tiene una funcionalidad epoxi promedio por encima de 2, y
- (b) un sistema de endurecedor que comprende un compuesto de amina (b1) que tiene una funcionalidad amina promedio por encima de 2,
- 10 en la que el sistema de resina (a) comprende una resina epoxídica (a1) que tiene una funcionalidad epoxi promedio de ≥ 3 , seleccionada de glicidilaminas polifuncionales, y
- el sistema de endurecedor (b) comprende un compuesto de amina (b1) que tiene una funcionalidad amina promedio de ≥ 4 .
- 15 14. Uso de una composición según la reivindicación 13, como pasta de modelado sin costuras.
15. Uso de una composición según la reivindicación 13, para la preparación de moldes, modelos y herramientas sin costuras.