

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 724**

51 Int. Cl.:

**B29C 33/38** (2006.01)

**B29C 33/56** (2006.01)

**B32B 15/12** (2006.01)

**B32B 27/20** (2006.01)

**B32B 27/26** (2006.01)

**B32B 27/38** (2006.01)

**B32B 3/12** (2006.01)

**C08G 59/50** (2006.01)

**B32B 7/12** (2006.01)

**B32B 15/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2005 E 05801402 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 1817148**

54 Título: **Método de fabricación de modelos o herramientas resistentes a altas temperaturas y composición para los mismos**

30 Prioridad:

**17.11.2004 EP 04270010**

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

**20.10.2015**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS  
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)  
KLYBECKSTRASSE 200  
4057 BASEL, CH**

72 Inventor/es:

**CLEAVER, MATTHEW**

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

**ES 2 548 724 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 DE FABRICACIÓN DE MODELOS O HERRAMIENTAS RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS Y COMPOSICIÓN PARA LOS MISMOS**

**DESCRIPCIÓN**

- 5 **Campo de la invención**
- La presente invención se refiere a un método de fabricación de un modelo o herramienta resistente a altas temperaturas usando una pasta curable y a modelos o herramientas fabricados usando el método.
- 10 **Antecedentes de la invención**
- En diversas industrias (por ejemplo, la industria automovilística, de energía eólica y aeroespacial), es una práctica común producir modelos maestros y herramientas grandes, dimensionalmente exactos. Los modelos los usan los ingenieros para el diseño conceptual de piezas de componentes individuales del producto final. Las herramientas se usan para la creación de piezas finales. Un modelo o prototipo se usa habitualmente una o dos veces y se diseña principalmente para obtener la forma externa de un objeto. Una herramienta o molde se diseña para proporcionar un negativo de la forma externa del objeto y para permitir la fabricación del propio objeto, preferiblemente varias veces. Se deduce que los requisitos para las herramientas son más rigurosos que para fabricar modelos. La patente estadounidense 5942182 describe un procedimiento de moldeo por transferencia de resina (RTM, *resin transfer moulding*) usado por ejemplo en la industria aeroespacial (comprende impregnar una preforma de fibra en un molde con una composición de resina epoxídica de un componente, estable a temperatura ambiente, que comprende una resina novolaca, un diluyente epoxídico y un agente de curado latente, normalmente un complejo de tricloruro de boro-amina, para curar a las temperaturas especificadas anteriormente).
- 15
- 20 La solicitud de patente WO 02/20261 describe la fabricación de un modelo sin costuras que comprende aplicar una espuma sintáctica espumada mecánicamente como pasta de modelado sobre la superficie externa de una estructura, curar la pasta y mecanizarla.
- 25 Un método tradicional de fabricación de una herramienta, ilustrado como "Procedimiento tradicional" en la figura 1, implica la fabricación de un molde a partir de planchas o SMP (pasta de modelado sin costuras), aplicar un laminado sobre la estructura de refuerzo, separándose adicionalmente el laminado del molde para producir una herramienta laminada. Este método implica varias etapas diferentes, es largo y requiere la fabricación de un modelo maestro preliminar.
- 30
- 35 El documento EP-A 662 380 describe la preparación de un molde para formar artículos de plástico reforzados con fibra que tiene una capa de superficie estanca a los fluidos. Pueden usarse resinas epoxídicas como adhesivos para unir bloques de modelos adyacentes y como resinas de impregnación para formar la capa estanca a los fluidos.
- 40 El documento US 3.861.936 da a conocer un método y aparato para producir un modelo para herramientas maestro usando resinas epoxídicas, pero no da a conocer ningún detalle sobre epóxidos adecuados o endurecedores específicos.
- 45 El documento US 3.652.486 describe una composición de resina epoxídica que comprende microbalones de vidrio y una amida de ácido carboxílico como agente de endurecimiento que es adecuada para la producción de modelos y prototipos.
- 50 Las pastas de modelado descritas en el documento US 6.060.540 contienen una resina epoxídica, un agente de curado latente, una carga y un elastómero que puede aplicarse a un sustrato como una capa gruesa y luego someterse a un tratamiento que cura la pasta de modo que forma una capa mecanizable sobre el sustrato.
- 55 El documento WO 03/051649 da a conocer una pasta de modelado curable a baja temperatura que comprende una resina epoxídica, un endurecedor que consiste en una polietilenimina y al menos una amina adicional, un agente tixotrópico y microbalones que pueden usarse para la preparación de modelos o herramientas sin costuras de bajo peso.
- 60 A partir del documento EP-A 365 479 se conocen endurecedores latentes para resinas epoxídicas en combinación con aceleradores del curado específicos. Las composiciones dadas a conocer en el presente documento se caracterizan por tiempos de curado cortos y son particularmente útiles como adhesivo para unir componentes de automóviles.
- 65 Otro método conocido para producir herramientas grandes implica un enfoque de "bloque de construcción" en el que varias planchas se pegan entre sí para producir una estructura tosca, que entonces se mecaniza para formar la forma deseada. Sin embargo, este enfoque es tanto laborioso como requiere mucho tiempo y requiere operaciones de precisión, conduciendo a alto coste, y además da como resultado un modelo que tiene líneas de unión perceptibles visualmente en la superficie, un aspecto que es estéticamente no deseable y puede incluso provocar

defectos de superficie en piezas finales.

Las patentes estadounidenses 5707477 y 5773047 describen un método para fabricar un modelo o herramienta que incluye las etapas de:

- 5 - fabricar una base con una placa superior de aluminio,
- unir capas sucesivas de núcleo de panal de abejas de aluminio perforado con un adhesivo adecuado hasta que se alcanza la altura deseada,
- 10 - mecanizar el apilamiento de capas de núcleo de panal de abejas de aluminio hasta la tolerancia deseada con el contorno final deseado,
- 15 - aplicar una capa de resina epoxídica sintáctica a la superficie del núcleo de aluminio mecanizado (esto se logra aplicando tortas de resina epoxídica sintáctica a la superficie mecanizada, y luego formando las tortas para dar una capa continua amasando las tortas juntas y "asentándolas" en las células de núcleo con presión manual moderada),
- 20 - curar la capa de resina epoxídica, mecanizarla para dar el contorno final deseado, luego sellar la estructura con un sellador epoxídico.

Este método se ilustra como "procedimiento de Boeing" en la figura 1. Sin embargo, este enfoque es de nuevo laborioso y requiere mucho tiempo, porque implica el apilamiento y la unión del núcleo de panal de abejas y la aplicación a mano de las tortas sólidas flexibles. El método requiere el calentamiento de toda la estructura con el fin de curar las tortas aplicadas. Los modelos resultantes tienen también una densidad relativamente alta. Deben usarse varios materiales diferentes, por ejemplo adhesivos espumantes y tortas de extensión a mano. El uso de varios materiales puede provocar problemas en la coincidencia de las líneas de unión adhesiva al material de moldeo final.

El documento US 5859096 proporciona tortas hechas de un material para herramientas de resina epoxídica de un componente que proporciona una composición curada que tiene alta Tg y bajo coeficiente de expansión térmica, CTE (*Coefficient of Thermal Expansion*). La composición contiene una resina epoxídica, un diluyente epoxídico, un complejo de tricloruro de boro-amina y una carga de sílice o silicato. Las tortas se unen entre sí y se enrollan para formar una capa que cubre la subestructura que entonces se cura por calor.

Por tanto, sigue habiendo una necesidad de un modelo o herramienta y un método de producción de modelos o herramientas, en el que el modelo o herramienta se caracterice por bajos costes de producción, procedimientos rápidos y una superficie más uniforme que tenga una lisura mejorada y esté libre de líneas de unión. Un corte fácil, combinado con una capacidad de corte con máquina (torno, CNC u otras formas) son atributos deseados. Además, hay una necesidad creciente de producir herramientas que puedan soportar altas temperaturas, preferiblemente mayores de 120°C, más preferido mayores de 150°C. Tales herramientas resistentes a la temperatura a su vez permiten la producción de laminados o materiales compuestos resistentes y curables a altas temperaturas. A su vez estos materiales compuestos están encontrando un mayor uso como objetos fuertes de peso ligero en la industria aeroespacial, automovilística, marina, de energía eólica, construcción civil (por ejemplos instalaciones de ocio, exhibiciones, modelos para películas y teatro). Tales modelos grandes se beneficiarían de tener propiedades retardantes del fuego.

### Sumario de la invención

Se proporciona un método de fabricación de modelos y herramientas resistentes a altas temperaturas. Puede formarse un conjunto de sustratos con una capa adhesiva intermedia de pasta curable y la misma pasta curable puede usarse como recubrimiento final o sellador. La pasta curable puede dispensarse con máquina a partir de una mezcladora que mezcla una composición de 2 componentes. La composición puede contener una resina, una carga, un agente de tixotropía químico, un endurecedor latente y otro endurecedor. El método proporciona una fabricación fácil y económica de modelos o herramientas. Una pasta curable puede definirse como una composición o mezcla curable que no es sólida como el hielo pero tampoco completamente fluida como el agua a temperatura ambiente (20°C o 25°C). Una pasta puede aplicarse, por ejemplo, a partir de una boquilla, sobre una superficie plana y conservar al menos algo de su forma inicial.

Según la presente invención, se proporciona un método de producción de un modelo o herramienta que comprende

- (a) construir un conjunto de apilamiento de sustratos adheridos con varias capas intermedias de pasta adhesiva,
- (b) mecanizar el conjunto de sustratos,
- (c) cubrir la superficie externa del conjunto de sustratos con una capa continua de pasta curable preferiblemente

dispensada con máquina, y

(d) tras el curado, mecanizar para dar la estructura final, según un diseño informático, caracterizado porque la composición de la pasta curable de la etapa (c) es la misma que la composición de al menos una de las capas de pasta adhesiva de la etapa (a) y en el que la pasta curable comprende:

(1) una resina epoxídica;

(2) un agente tixotrópico en una cantidad suficiente para inducir propiedades tixotrópicas; y

(3) un endurecedor que comprende (a) al menos una polietilenimina, (b) al menos otra amina que tiene al menos dos grupos hidrógeno de amino y (c) al menos otro agente de curado epoxídico que tiene reactividad latente, siendo las cantidades combinadas de (a), (b) y (c) suficientes para efectuar el curado de la resina epoxídica.

También se proporciona una composición que comprende:

(1) una resina epoxídica;

(2) un agente tixotrópico en una cantidad suficiente para inducir propiedades tixotrópicas; y

(3) un sistema de endurecedor que comprende (a) al menos una polietilenimina, (b) al menos otra amina que tiene al menos dos grupos hidrógeno de amino y (c) al menos otro agente de curado epoxídico que tiene reactividad latente (que requiere calor para reaccionar completamente), siendo las cantidades combinadas de (a), (b) y (c) suficientes para efectuar el curado de la resina epoxídica.

Se definen detalles adicionales de la invención en las características de las reivindicaciones dependientes.

#### **Descripción detallada de la invención**

La presente invención puede proporcionar una pasta formada por 2 componentes que puede manipularse en dispensadores de máquina y por tanto aprovechar una estabilidad en almacenamiento adicional antes del mezclado.

Un aspecto adicional se refiere a composiciones dispensables con máquina, curables, que se curan rápidamente en condiciones suaves, y que adhieren los sustratos individuales entre sí, constituyendo un modelo o herramienta grande.

La composición puede usarse como adhesivo para formar un conjunto de sustratos o para formar el recubrimiento de superficie final del conjunto de sustratos. La misma composición se usa como adhesivo para adherir los sustratos entre sí y formar el conjunto y como recubrimiento externo sobre la superficie externa del conjunto. La misma composición puede formar el recubrimiento de superficie final, que cubre todo el modelo o herramienta sin costuras, se cura rápidamente en las condiciones de venta y puede mecanizarse para dar el diseño final.

Finalmente, la misma composición se cura para producir un material de resistencia a altas temperaturas, es decir proporciona por tanto un modelo o herramienta que puede resistir la distorsión/deformación bajo la temperatura de uso (por ejemplo soporta condiciones de al menos 120°C).

El método y la composición según la invención permiten obtener uno o más de los siguientes:

- construir rápidamente una herramienta con equipo automatizado de producción,

- formar capas de alto grosor en una aplicación (por ejemplo hasta 4 cm),

- bajo nivel de emisión de calor,

- poco olor durante la aplicación y el corte

- curado a temperatura ambiente,

- alta HDT especialmente tras el curado posterior,

- alta estabilidad dimensional.

El método y la composición pueden usarse para producir herramientas para materiales preimpregnados y un procedimiento de laminación a alta temperatura.

La composición de resina comprende un sistema de resina; un agente tixotrópico en una cantidad suficiente para

inducir propiedades tixotrópicas; y un sistema de endurecedor que contiene un endurecedor. El sistema de endurecedor comprende al menos un agente tixotrópico químico, preferiblemente un compuesto de polietilenimina. El endurecedor comprende preferiblemente un endurecedor y un endurecedor latente (también denominado "semi"latente). Preferiblemente, el endurecedor latente es un endurecedor que requiere calor por encima de la temperatura ambiente para efectuar el curado. Endurecedores latentes preferidos son aquellos que curan la resina cuando se someten a una temperatura de al menos 50°C, preferiblemente al menos 70°C, más preferiblemente al menos 80°C, más preferiblemente al menos 90°C.

Preferiblemente, la composición de resina se cura a temperatura ambiente. Sorprendentemente, puede dejarse que la composición de resina experimente un primer curado a temperatura ambiente mientras que se beneficia de la presencia del endurecedor de curado latente que sólo es eficaz a temperaturas superiores. La composición puede curarse posteriormente a alta temperatura. Preferiblemente, el curado posterior se efectúa a una temperatura de al menos 130°C. Preferiblemente, la temperatura máxima alcanzada durante el curado posterior es de 220°C, más preferiblemente 200°C.

La composición de resina comprende una resina epoxídica; un agente tixotrópico en una cantidad suficiente para inducir propiedades tixotrópicas; y un sistema de endurecedor que comprende al menos un agente tixotrópico químico tal como polietilenimina y al menos una (otra) amina que tiene al menos dos grupos hidrógeno de amina, siendo las cantidades combinadas de las dos aminas suficientes para efectuar el curado de la resina epoxídica.

De manera importante, se usan endurecedores de amina latentes o semiláteros en el sistema de endurecedor, combinados con un endurecedor no latente, más activo. Esto permite el control de la emisión de calor y se produce un material más blando rápidamente permitiendo una fase intermedia de corte más fácil. El curado térmico final produce un material de alta Tg. Ejemplos de los endurecedores de amina latentes o semiláteros son dietiltoluidiamina, dicianidamida, difenildiaminosulfona, complejos de boro (por ejemplo complejos de amina-boro o alcóxido-boro), imidazoles y otros conocidos en la técnica.

Endurecedores latentes especialmente preferidos son determinados complejos de compuestos que contienen boro con aminas tales como complejos de borano-amina y complejos de amino de haluros de boro, por ejemplo un complejo de tricloruro de boro- o trifluoruro de boro-amina.

Más generalmente, el endurecedor latente o semilátero puede ser un complejo (denominado algunas veces compuesto de coordinación) de un ácido de Lewis y una base de Lewis. Un ácido de Lewis es una sustancia que puede aceptar un par de electrones de una base. Una base de Lewis es una sustancia que puede donar un par de electrones. El par de electrones donado se comparte entonces entre el ácido y la base.

El ácido de Lewis puede ser por ejemplo BX<sub>3</sub>, AlX<sub>3</sub>, FeX<sub>3</sub>, FeX<sub>2</sub>, ZnX<sub>2</sub>, TiX<sub>3</sub> o TiX<sub>4</sub> en los que cada X representa independientemente un grupo alquilo C(1-6) o alcoxilo C(1-6) o un átomo de hidrógeno, cloro, bromo, yodo o flúor, siempre que cuando el ácido de Lewis es BX<sub>3</sub> ningún X representa un átomo de flúor. Se ha encontrado que el trifluoruro de boro no es adecuado para su uso en la presente invención, al ser ineficaz como estabilizador, actuando en su lugar curando la composición. Preferiblemente cada X es igual. Cuando X es un grupo alquilo, es preferiblemente un grupo etilo. Cuando X es un átomo de halógeno, es preferiblemente un átomo de bromo, yodo o, especialmente, cloro. Preferiblemente el ácido de Lewis es BX<sub>3</sub>, especialmente BH<sub>3</sub> o BCl<sub>3</sub>, o un haluro de hierro III, especialmente FeCl<sub>3</sub>. La base de Lewis puede ser por ejemplo amoniaco, fosfina, una amina o una fosfina. Las aminas y fosfinas preferidas incluyen aminas y fosfinas de fórmula general Z(R<sub>8</sub>)<sub>3</sub> (IV) en la que Z es nitrógeno o fósforo, y cada R<sub>a</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno (siempre que no más de dos grupos R<sub>8</sub> representen hidrógeno); un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 20, preferiblemente desde 1 hasta 8, por ejemplo desde 1 hasta 4, átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos fenilo (en los que el grupo fenilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C(1-12) y/o átomos de halógeno) o grupos cicloalquilo C(5-7); un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C(1-12) y/o átomos de halógeno; o un grupo cicloalquilo C(5-7); o dos R<sub>8</sub> representen juntos un grupo alquileno que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono uno o más de los cuales puede reemplazarse por un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; y en el que cada grupo alquilo, cicloalquilo o fenilo presente en el compuesto de fórmula IV puede estar sustituido opcionalmente con uno o más, preferiblemente uno o dos, grupos-Z(R<sub>s</sub>)<sub>2</sub>-. Por ejemplo, cada R<sub>8</sub> puede representar independientemente un grupo alquilo C(1-12) o un grupo fenilo.

Preferiblemente, el complejo es un complejo de amina. Tales complejos pueden prepararse mediante métodos conocidos y muchos están disponibles comercialmente. Los ejemplos particulares de complejos adecuados incluyen los siguientes: complejo de borano-amoniaco; complejo de borano-trietilamina; complejo de borano-tributilfosfina; complejo de borano-trimetilamina; complejo de borano-trifenilfosfina; complejo de borano-tributilamina; complejo de borano-N,N-dietilamina; complejo de borano-N,N-diisopropil-etilamina; complejo de borano-dimetilamina; complejo de borano-N-etil-N-isopropilaminilina; complejo de borano-4-metilmorfolina; complejo de borano-4-etilmorfolina; complejo de bis-(trietilborano)-1,6-diaminohexano; complejo de tricloroborano-N,N-dimetil-octilamina; complejo de tricloroborano-trietilamina; complejo de tricloroborano-piridina; complejo de tricloroborano-bencilamina; complejo de tricloruro de hierro-trietilamina; complejo de tricloruro de hierro-piridina; y tricloruro de hierro-N,N-dimetil-octilamina. Normalmente el complejo contiene un equivalente de un ácido de Lewis por equivalente de base de Lewis, por

ejemplo un equivalente de un compuesto de fórmula BX3 por equivalente de amina o fosfina.

La presente invención proporciona un método de preparación de un modelo o herramienta sin costuras libre de líneas de unión e incluye las etapas secuenciales de unir una subestructura que tiene una superficie externa expuesta, aplicar una pasta a la superficie externa de la subestructura en forma de una capa continua, curar la capa continua de pasta aplicada y mecanizar dicha capa curada de pasta de modelado para dar el contorno deseado. Este método se denomina "colada de dimensiones netas" usando una "pasta de modelado sin costuras" (SMP). Esta técnica se usa comercialmente.

En la presente invención, la pasta usada se caracteriza preferiblemente por ser una mezcla curable dispensable con máquina que contiene una resina resistente a la temperatura, y puede funcionar tanto como pasta adhesiva para adherir diversos sustratos entre sí así como una pasta que cubre de manera suave todo el modelo o herramienta y puede mecanizarse para crear una superficie sin costuras.

Se ha encontrado que la capa de pasta formada a partir de una composición que comprende endurecedor latente y agente tixotrópico puede aplicarse como una capa sobre una subestructura o sobre un conjunto de sustratos, es maleable, puede conformarse adicionalmente si se requiere y cortarse antes del curado.

Las estructuras de soporte de tamaño reducido usadas según la presente invención, y los métodos de fabricación de estas estructuras, pueden conocerse en la técnica y pueden ser del mismo tipo de estructura producida normalmente como soporte de refuerzo para modelos de plancha convencionales. La estructura puede usarse como núcleo sobre el que puede aplicarse la pasta de modelado. Los ejemplos de materiales a partir de los cuales se fabrica la estructura de soporte incluyen, pero no se limitan a, espumas de baja densidad fabricadas por ejemplo a partir de poliuretano o materiales epoxídicos, panel de abejas fabricado a partir de aluminio o plástico reforzado con fibra. Un ejemplo de tal panel de abejas es Nomex fabricado por Hexcel Composites.

#### Composiciones

La mezcla de resina es preferiblemente un material termoestable curable resistente a la temperatura.

Materiales termoestables adecuados pueden ser los derivados de materiales de polimerización por adición de epoxi-amina, anhídridos, isocianato-poliol, compuesto acrílico-amina, epoxi-amina-compuesto fenólico, etc. y mezclas híbridas de los mismos. En particular, se prefieren materiales termoestables de 2 componentes ya que puede hacerse convenientemente que éstos sean estables en almacenamiento y aún puedan mezclarse y dispensarse con máquina. Materiales termoestables preferidos son los que contienen cargas de modo que puede lograrse una consistencia similar a una pasta, lo que es altamente deseado para las características de no derrumbamiento tras la dispensación o extrusión. Las características de no derrumbamiento permiten un uso fácil sin goteo no deseado del material aplicado. Pueden usarse cargas para lograr también la densidad de aplicación requerida: por ejemplo una carga densa tal como aluminio para lograr buenas resistencias a la compresión, y microesferas huecas para lograr un peso ligero con baja densidad. Para modelos, pueden ser más útiles cargas de baja densidad mientras que para aplicaciones de herramientas se prefieren las cargas más densas. Las cargas se eligen además de manera que no impidan el curado de los materiales termoestables y no conduzcan a una formación excesiva de polvo durante la fase de mecanizado para formar el modelo o herramienta final. Se prefiere que la composición, preferiblemente una composición de dos componentes, tenga una alta viscosidad poco después del mezclado para proporcionar resistencia al derrumbamiento, es decir un cambio en la forma una vez que la composición mezclada se ha colocado en una ubicación deseada. El grado de no derrumbamiento requerido puede ser incluso el de conservar casi exactamente la forma y las dimensiones logradas extruyendo las composiciones a través de un orificio conformado. Esta textura de no derrumbamiento se obtiene frecuentemente dispersando un agente tixotrópico tal como una sílice pirogénica hidrófila en uno de los componentes para las combinaciones, siempre que se use suficiente agente tixotrópico, que generalmente conservan su forma y propiedades de no derrumbamiento hasta que se gelifican y curan. Una composición tixotrópica puede definirse como una composición cuya viscosidad con cizalladura es menor que sin cizalladura.

La composición de dos componentes puede contener una parte A que contiene la resina o sistema de resina y una parte B que contiene el (sistema de) endurecedor. Las partes A y B se mezclan en una cantidad tal como para que la cantidad de la parte B sea suficiente para curar la resina curable contenida en la parte A. La densidad de las partes es a menudo bastante similar de modo que las razones pueden definirse fácilmente en volumen.

La composición de pasta curable comprende (1) una resina epoxídica; (2) un agente tixotrópico en una cantidad suficiente para inducir propiedades tixotrópicas; y (3) un endurecedor que comprende (a) al menos una polietilenimina, (b) al menos otra amina que tiene al menos dos grupos hidrógeno de amino y (c) al menos otro agente de curado epoxídico que tiene reactividad latente (que requiere calor para reaccionar completamente), siendo las cantidades combinadas de (a), (b) y (c) suficientes para efectuar el curado de la resina epoxídica.

Se describen mezclas de resina epoxídica curable/endurecedor preferidas, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 6.077.886.

La resina epoxídica (1) puede consistir en una o más resinas epoxídicas que son por sí mismas líquidas o puede ser una mezcla líquida de una o más resinas epoxídicas sólidas con una o más resinas epoxídicas líquidas o puede ser una o más resinas epoxídicas sólidas disueltas en un diluyente tal como cualquier diluyente usado convencionalmente en composiciones de resinas epoxídicas. La resina epoxídica puede ser un poliglicidil éter de un alcohol polihidroxiado tal como 1,4-butanodiol o 1,3-propanodiol o, preferiblemente, a poliglicidil éter de un fenol polihidroxiado, por ejemplo un bisfenol tal como bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F) o 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), una novolaca formada a partir de formaldehído y un fenol tal como el propio fenol o un cresol, o una glicidilamina por ejemplo N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-metilbisbencenamina o una mezcla de dos o más de tales resinas epoxídicas. Se prefieren especialmente poliglicidil éteres de bisfenol A y glicidilaminas. La resina epoxídica, particularmente cuando comprende una resina epoxídica sólida, puede contener uno o más diluyentes epoxi-funcionales, habitualmente monoepóxidos, o diluyentes distintos de epóxido, tales como los diluyentes de monoepóxido y distintos de epóxido usados convencionalmente en composiciones de resina epoxídica curables. Ejemplos de resinas de glicidilamina son MY 721 y MY 0510 de Huntsman y Tetrad X y Tetrad C disponibles de Misubishi gas chemicals Co.

El agente tixotrópico (2) es preferiblemente un agente tixotrópico que se cree que se basa en gran medida en 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 el agente tixotrópico específico usados. Esta cantidad es generalmente de desde el 1 hasta el 20%, preferiblemente desde el 3 hasta el 15%, en peso basado en el peso de la resina epoxídica (1). Éste es un agente tixotrópico "físico".

La composición, especialmente la parte de sistema de endurecedor de la composición, también contiene agente tixotrópico químico además del agente de tixotropía (físico). El agente tixotrópico químico es polietilenimina que puede tener un peso molecular (Mw) de desde 700 hasta 1.000.000 o más, preferiblemente desde 5000 hasta 750.000, especialmente desde 25.000 hasta 750.000, de manera particular aproximadamente 750.000. Tales polietilenimas están disponibles comercialmente o pueden prepararse a partir de etilenimina mediante procedimientos conocidos.

La cantidad de polietilenimina se elige generalmente de modo que la composición de resina epoxídica de la invención no fluye durante un tiempo deseado tras la formación de la composición. Preferiblemente, la cantidad de polietilenimina es tal que la composición de resina epoxídica no fluye durante al menos 60 minutos tras la formación de la misma. 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 varias horas. La cantidad de polietilenimina necesaria para conferir propiedades de no flujo durante un tiempo dado pueden determinarse fácilmente mediante un experimento sencillo. Para composiciones de la invención que contienen los componentes especialmente preferidos (1), (2) y (3)(b) descritos en el presente documento, se prefiere una cantidad de polietilenimina de desde 0,2 hasta 2 partes en peso por 100 partes en peso de la resina epoxídica.

Los ejemplos de aminas adecuadas para su uso como endurecedor de amina (3)(b) incluyen las aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas, aralifáticas y heterocíclicas conocidas como endurecedores para resinas epoxídicas, incluyendo: alquilendiaminas tales como etilendiamina o butano-1,4-diamina; polialquilendiaminas tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilentiamina o tripropilentiamina; derivados de N-hidroxiálquilo de polialquilendiaminas tales como N-(hidroxietil)dietilentriamina o derivado de mon-N-2-hidroxi-propilo de trietilentetramina; polioxiálquilendiaminas tales como polioxi-etileno y polioxi-propilendiaminas y triaminas; N,N-dialquilalquilendiaminas tales como N,N-dimetilpropano-1,3-diamina o N,N-dietilpropano-1,3-diamina; aminas cicloalifáticas que tienen un grupo amino o aminoalquilo unido al anillo, tales como 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforonadiamina); aminas aromáticas tales como bis(4-aminofenil)metano o bis(4-aminofenil)sulfona; aductos terminados en amina de resinas epoxídicas con aminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas tal como se describió anteriormente en el presente documento; N-aminoalquilpiperazinas tales como N-(2-aminoetil)piperazina o N-(3-aminopropil)piperazina; y poliaminoamidas, por ejemplo productos de reacción de polialquilendiaminas tales como las mencionadas anteriormente en el presente documento con ácidos grasos insaturados polimerizados, por ejemplo ácidos de aceite vegetal polimerizados tales como ácidos linoleico o ricinoleico dimerizados o trimerizados; o una mezcla de dos o más de tales aminas.

Se prefieren habitualmente endurecedores de amina aromática, alifática y cicloalifática para su uso como componente (3)(b) de la composición. La cantidad de (3)(b) es preferiblemente tal que (3)(a) y (3)(b) juntos proporcionan desde aproximadamente 0,75 hasta 1,25 equivalentes de hidrógeno de amino por equivalente de 1,2-epóxido de la resina epoxídica (1).

El endurecedor latente o semilatenso (3) (c) es cualquier agente de curado epoxídico de reacción lenta que se cura lentamente o nada en absoluto a temperatura ambiental normal, requiriendo calor para provocar una reacción completa. Excepcionalmente, se encuentra que las pastas, mostradas a modo de ejemplo en el presente documento con este tipo de endurecedor latente, permiten un fácil ensamblaje de los sustratos, en el que las pastas se curan para dar una consistencia adherente maleable blanda, proporcionando un soporte estable para el conjunto de sustratos. Tras el ensamblaje completo, el modelo puede curarse entonces a temperaturas mucho más altas sin

distorsión.

La composición de resina epoxídica puede formarse convenientemente agitando una mezcla preformada de (1) y (2) junto con una mezcla preformada de (3)(a) y (3)(b). El agente tixotrópico también puede estar presente convenientemente en la mezcla de endurecedor.

La pasta de modelado sin costuras preparada según la presente invención también puede contener componentes adicionales, tales como diluyentes, cargas (tales como carbonato de calcio), fibras, pigmentos, colorantes, retardantes del fuego, agentes antiespumantes, agentes humectantes y agentes de endurecimiento poliméricos. También se ha encontrado que la adición de estearato de calcio mejora la capacidad de mecanizado del material curado y por tanto su adición también es ventajosa. Estos materiales auxiliares pueden añadirse convenientemente con el componente de endurecedor, o pueden añadirse con el componente de resina.

En la técnica se conocen técnicas para dispensar pasta de modelado, por ejemplo usando la maquinaria Nodopox de Tartier. Convenientemente, se llenan tambores separados con los componentes de resina y endurecedor. La aplicación de baja presión por medio de una placa de guía a los tambores facilita el bombeo de los materiales. Preferiblemente, las bombas suministran la resina y el endurecedor a partir de los tanques a un bloque de mezclado en el que se mezclan la resina y el endurecedor. El tiempo de residencia en el bloque de mezclado, la velocidad de agitación mecánica y la longitud de la manguera unida a la cámara influyen sobre la homogeneidad de la mezcla.

Se prefiere particularmente usar mezclas de resina de baja viscosidad, el intervalo de viscosidad preferido es de 1000 a 10.000 mPa s. 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 más alta son las aplicadas conocidas en la técnica como tortas, que son semisólidas y ni pueden bombearse ni dispensarse con máquina. La viscosidad se mide preferiblemente a 25°C y con velocidad de cizalladura de 0,01593 Hz. La resistencia a la temperatura preferida de la composición está en el intervalo de 140 a 220°C.

Preferiblemente, la pasta se usa para crear la estructura completa teniendo 2 funciones:

1) producción de la subestructura o núcleo uniendo capas sucesivas de panal de abejas entre sí, permitiendo que se cure y cortando a tamaño reducido. En este caso la pasta actúa adhiriendo dos sustratos entre sí.

2) producción de una superficie superior lisa y que puede mecanizarse que cubre toda la estructura. Se dispensa una capa de la misma pasta sobre la superficie de la estructura de soporte con una máquina de dosificación-mezclado de alto rendimiento en forma de una capa continua que cubre todo el modelo, la superficie superior así como los lados [inclinados o verticales]. La pasta se aplica preferiblemente a un grosor de desde aproximadamente 10 mm hasta aproximadamente 40 mm de grosor, más preferiblemente a aproximadamente 20 mm de grosor. Entonces se cura la pasta y se mecaniza. Las pastas de esta invención proporcionan particularmente una unión sin costuras y una superficie lisa para producir modelos y herramientas de alta funcionalidad.

El curado de la resina curable puede efectuarse según la práctica convencional en la aplicación particular. En general, puede permitirse que la composición se cure a temperatura ambiental, opcionalmente en esta fase puede cortarse de manera tosca hasta dimensiones aproximadas, luego curarse posteriormente para efectuar la reacción completa, entonces puede realizarse el corte final hasta las dimensiones requeridas. Normalmente, se retiran de aproximadamente 8 a 10 mm de material durante el mecanizado. Las superficies pueden tratarse para sellar la superficie o proporcionar una superficie no adherente antes de poner el modelo o herramienta en producción.

La composición de resina curable puede ser una resina epoxídica y es una resina resistente a la temperatura. Se requiere que presente buenas propiedades de no derrumbamiento y de resistencia al combado cuando se dispone orientada horizontalmente sobre una superficie vertical. Normalmente, se requiere una resistencia al combado mínima de un grosor de 25 mm sobre una superficie vertical.

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, *heat deflection temperature*) por encima de 100°C, y preferiblemente por encima de 140°C, y un coeficiente de expansión térmica (CTE) de menos de  $60 \times 10^{-6}$  ppm/K en el intervalo de uso y preferiblemente menos de  $50 \times 10^{-6}$  ppm/K. Cuando se desea fresado fino y/o alta HDT, se prefiere que el modelo o herramienta se cure posteriormente antes de mecanizar o cortar, preferiblemente hasta 200°C.

El mecanizado o corte puede llevarse a cabo usando herramientas convencionales (por ejemplo torno) o máquinas de corte, tales como máquinas de fresado, centros de mecanizado y similares, con el fin de lograr la forma deseada. Se prefiere el uso de una máquina de control numérico computarizado (CNC, *computer numerical control*). La presente invención es por tanto adecuada para la producción de modelos maestros, modelos de diseño, modelos de seguimiento y herramientas prototípicas.

Se apreciará que el coste de fabricación total de un modelo o herramienta usando el método de la presente

invención se simplifica, es más económico y más rápido que un método convencional que usa por ejemplo metal, bloques o tortas de resina epoxídica, con espumas adhesivas y pastas superiores. Una ventaja adicional e importante es que la superficie del modelo resultante sobre toda el área [parte superior así como lados verticales o inclinados] es sin costuras y está libre de líneas de unión.

5 Este método es ventajoso además porque la cantidad de material usada se reduce enormemente con respecto al método convencional puesto que sólo se dispensa una capa fina sobre la superficie de la subestructura.

10 Además de las ventajas mencionadas anteriormente (concretamente un proceso más rápido, mejor capacidad de mecanizado, características de superficie más lisa y mayor eficiencia global), la pasta usada en la presente invención puede presentar baja contracción lineal y puede usarse para producir modelos grandes que soportan altas tolerancias. El artículo terminado puede tener una excelente resistencia de los bordes, 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.

15 La técnica anterior conocida (documento US 5707477) usa un método de acumulación de unión de capas de soporte entre sí con un adhesivo, curado del adhesivo y aplicación a mano de una capa de superficie que consiste en tortas de resina epoxídica. La presente invención puede proporcionar un método de acumulación mucho más rápido usando una pasta mezclada (y opcionalmente aplicada) con máquina tanto para unir capas de soporte como para crear la capa de superficie.

La invención puede proporcionar un método de producción de un modelo o herramienta que comprende:

25 (a) construir un conjunto de sustratos ensamblando y adhiriendo al menos un sustrato a otro sustrato con una capa de pasta adhesiva,

(b) cubrir la superficie externa del conjunto de sustratos con una capa continua de pasta curable, preferiblemente dispensada con máquina

30 en el que la composición de la pasta curable de la etapa (b) es la misma que la composición de al menos una de las capas de pasta adhesiva de la etapa (a).

La invención proporciona además un método de producción de un modelo o herramienta que comprende:

35 (a) construir un conjunto de sustratos ensamblando y adhiriendo al menos un sustrato a otro sustrato con una capa de pasta adhesiva,

(b) cubrir la superficie externa del conjunto de sustratos con una capa continua de pasta curable, preferiblemente dispensada con máquina

40 en el que la composición de la pasta curable de la etapa (b) es la misma que la composición de al menos una de las capas de pasta adhesiva de la etapa (a) y la composición de esta pasta curable comprende resina epoxídica, endurecedor de amina y polietilenimina.

45 El documento WO 03/051649 propone un método de fabricación de un modelo de peso ligero usando una pasta de modelado curable que contiene microbalones en una cantidad del 50 al 80% de la pasta no curada en volumen y estando la densidad de la pasta no curada en el intervalo de 0,4 a 0,9 g/cm<sup>3</sup>. La propiedad de peso ligero se busca para el modelo mientras que una herramienta requiere ser resistente por ejemplo a la presión. La composición curable según la invención puede contener microbalones tales como burbujas de vidrio en una cantidad limitada para conservar una resistencia apropiada. Por ejemplo, la composición curable contiene un máximo del 40%, el 30%, el 25%, el 20% de burbujas de vidrio en peso de la composición curable.

50 La presente invención se ilustrará ahora mediante referencia a los siguientes ejemplos no limitativos. Todas las partes y porcentajes se proporcionan en una base en peso a menos que se indique lo contrario.

55

Tabla 1: Compuestos usados en los ejemplos

Material	Código	Proveedor
Resina epoxídica de bisfenol A	GY 260	Huntsman
Resina epoxídica de bisfenol F	GY 281	Huntsman
Sílice pirogénica	Aerosil 380	Degussa
Polvo de trihidrato de aluminio	ULV 84	Alcan
Polvo de trihidrato de aluminio	DT 082	Huntsman
Adipato de dioctilo	DOA	Generic chemical
Polvo de aluminio	Polvo de aluminio	Metaux et Chemie

Aducto de poliamina	IP 262	Huntsman
Dispersión de polietilenimina	IP 232	Huntsman
Polvo de PTFE	PTFE	Shamrock
Resina epoxídica de glicidilamina	MY 0510	Huntsman
Polvo de carbonato de calcio	CaCO3	Generic chemical
Burbujas de vidrio	S60	Sil trade
Diluyente epoxídico	DY 026	Huntsman
Polvo termoplástico	Coathylene	Dupont
1,2-bisciclohexilamina	DCH 99	Dupont
Dietiltoluendiamina	DETDA	Albermarle
Metilpentametilendiamina	MPMD	Dupont
Difenildiaminosulfona	DDS	Huntsman
Combinación de aminas cicloalifáticas	Ancamine 2264	Air products
Sílice pirogénica tratada	TS 720	Cabot

Formulaciones: Parte A

Compuesto	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
GY 260	32	30	54	20
GY 281	8			
DOA	2			
ULV84	17	6		
Aerosil 380	3	5	4	6
Polvo de Al	34			
Estearato de Ca	4		4	4
MY 0510		30		42
PTFE			4	4
CaCO3		4	11	10
S60		12	14	14
DY 026		5	8	
Coathylene		8		

5 Formulaciones: Parte B

Compuesto	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
IP 262	32			
IP 232	2	1	1	1
DT 082	28			
ULV 84	35	37		
TS 720	3	3	1	2
DCH 99		13		
DETDA		13	19	22
MPMD		9		
S60		16	22	12
Coathylene		8		
DDS			8	8
Ancamine 2264			16	24
PTFE			4	4
CaCO3			29	27

Condiciones de prueba:

- 10 Se dispensa la pasta sobre la subestructura a un grosor de entre 15 y 50 mm y se cura a temperatura ambiental (nota: no debe haber limitaciones sobre los tiempos de curado o el grosor de aplicación), una etapa de fresado tosco seguido por curado posterior hasta al menos la temperatura en uso requerida. Entonces se conforma el artículo para obtener su contorno final mediante el uso de una máquina de control numérico computarizado (CNC). Se mezclan aproximadamente 100 partes de la parte A con aproximadamente 50 partes de la parte B. La densidad de las partes
- 15 A y B son ambas de aproximadamente 1 g/cm<sup>3</sup>.

La pasta se evalúa tal como sigue. Se mide la resistencia al combado de la pasta antes de curarse dispensando la pasta a un grosor de 15 a 50 mm horizontalmente sobre una superficie vertical. Se miden la densidad y la temperatura de deflexión (distorsión) térmica (HDT) de la pasta.

20

## ES 2 548 724 T3

Propiedad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Emisión de calor pico	80°C	155°C	36°C	42°C
Combado	40 mm OK	30 mm OK	35 mm OK	40 mm OK
Densidad	1,6	1,1	1,1	1,1
Propiedades térmicas	80°C HDT	140°C	140°C	209°C

HDT es la temperatura de distorsión térmica y es una medida del punto de ablandamiento que proporciona el límite eficaz de resistencia térmica y se mide según la norma ISO 75.

### 5 Ejemplo 1

Los resultados experimentales ilustran las excelentes características de rendimiento de las pastas preparadas. De manera notable, la pasta proporciona excelentes propiedades de resistencia al combado y resistencia a temperaturas moderadas. Sin embargo, la HDT de la pasta curada está por debajo de 100°C lo que indica un bajo grado de retención de la forma exacta tras calentar, lo que puede ser perjudicial para una herramienta.

### 15 Ejemplo 2

Los resultados experimentales ilustran las excelentes características de rendimiento de las pastas preparadas. De manera notable, la pasta proporciona excelentes propiedades de resistencia al combado y resistencia a altas temperaturas. Sin embargo, la alta emisión de calor no es deseable ya que puede dar como resultado tensiones, contracción y distorsión dimensional.

### 20 Ejemplo 3

Los resultados experimentales ilustran las excelentes características de rendimiento de las pastas preparadas. De manera notable, la pasta proporciona excelentes propiedades de resistencia al combado y resistencia a altas temperatura. La emisión de calor se reduce drásticamente.

### 25 Ejemplo 4

Los resultados experimentales ilustran las excelentes características de rendimiento de las pastas preparadas. De manera notable, la pasta proporciona excelentes propiedades de resistencia al combado y resistencia a muy altas temperaturas. La emisión de calor es baja. Sorprendentemente, este ejemplo también proporciona una adhesión extraordinaria al panel de abejas que tuvo que romperse para separar el panel de abejas de la pasta curada. La contracción al curarse fue sorprendentemente baja sin contracción medible observada para este ejemplo en el curado posterior.

Las propiedades de las pastas muestran que estas formulaciones son superiores para la preparación de una pasta para herramientas o modelado sin costuras debido a características de dispensación mejoradas tal como se indica por la alta resistencia al combado de la pasta dispensada y la resistencia a la temperatura aumentada. Adicionalmente, el uso de un endurecedor semilatente (DDS) en los ejemplos 3 y 4 reduce la emisión de calor, lo que permite una exactitud dimensional superior mediante una contracción y deformación reducidas.

Los resultados experimentales ilustran las excelentes características de rendimiento de las pastas preparadas. De manera notable, la pasta proporciona excelentes propiedades de resistencia al combado y resistencia a altas temperaturas mejorada. Adicionalmente, la emisión de calor pico se reduce drásticamente.

Una ventaja adicional del uso de un endurecedor semilatente es que opcionalmente la pasta puede mecanizarse mediante CNC en un estado semicurado lo que permite un corte más fácil.

Ahora se describe un procedimiento de ejemplo para construir una herramienta y usar la herramienta para crear una pieza de material compuesto de alta temperatura usando un método de disposición a mano.

50 Se prepara una placa de base de un material adecuado con rigidez suficiente (habitualmente aluminio o acero) y se aplica una capa fina de pasta a la superficie según las dimensiones de la herramienta requerida. Se mezcla la pasta y se dispensa usando por ejemplo una máquina Nodopox de Tartler. Se dispone aluminio o panel de abejas Nomex (u otro material) sobre la capa de pasta y se empuja hacia abajo al interior de la pasta para crear un buen contacto y garantizar la adhesión, se aplican capas adicionales de pasta y panel de abejas hasta que se logra el tamaño requerido. Se permite que la pasta se cure a temperatura ambiente y luego se fresa el panel de abejas hasta un tamaño reducido de la superficie final (opcionalmente puede usarse panel de abejas precortado lo que elimina la necesidad de esta fase de curado y corte). Entonces se aplica la capa de superficie a través del panel de abejas. Entonces se cura la pasta a temperatura ambiente y se fresa de manera tosca, luego se somete a curado posterior y fresado final (opcionalmente el curado posterior puede realizarse antes del corte y realizarse el corte en una fase).

60

## ES 2 548 724 T3

Entonces se prepara la superficie mediante pulido con arena y la aplicación de un agente de desmoldeo.

5 Entonces se preparan piezas mediante la aplicación de un recubrimiento de gel (por ejemplo SW 5200 con HY 5212 disponible de Huntsman Advanced Materials) que se cura para dar una fase pegajosa. Entonces se aplica una resina de laminación en una capa fina (por ejemplo LY 5210 con HY 5210 disponible de Huntsman Advanced Materials) y se aplica una capa de material textil (carbono, vidrio o aramida), se permite que la resina impregne el material textil; esto puede ayudarse usando un rodillo o cepillo, etc. Se aplican capas adicionales de resina y material textil hasta que se logra el grosor requerido de la pieza. Preferiblemente el material compuesto contiene aditivos retardantes del fuego, tales como grafito expandible, materiales que contienen silicio, nanocarga [por ejemplo nanoarcillas], materiales de organofósforo, lo más preferiblemente retardantes del fuego no halogenados.

10 Entonces se cura la pieza según los requisitos de la pieza de material compuesto (hasta 180°C) tras lo cual se realizan el desmoldeo y acabado. Esto da como resultado una pieza terminada que puede producirse mucho más rápido que los métodos actuales. Tales materiales compuestos moldeados son útiles para la producción de objetos/piezas grandes, de peso ligero, fuertes, para las industrias aeroespacial, automovilística, ferroviaria, marina, de energía eólica, del mueble y de la construcción [por ejemplo instalaciones de ocio, exhibiciones, modelos para películas y teatro].

**REIVINDICACIONES**

1. Método de producción de un modelo o herramienta que comprende
- 5 (a) construir un conjunto de apilamiento de sustratos adheridos con varias capas intermedias de pasta adhesiva,
- (b) mecanizar el conjunto de sustratos,
- 10 (c) cubrir la superficie externa del conjunto de sustratos con una capa continua de pasta curable dispensada con máquina, y
- (d) tras el curado, mecanizar para dar la estructura final, según un diseño informático, en el que la composición de la pasta curable de la etapa (c) es la misma que la composición de al menos una de las
- 15 capas de pasta adhesiva de la etapa (a) y en el que la pasta curable comprende:
- (1) una resina epoxídica;
- (2) un agente tixotrópico en una cantidad suficiente para inducir propiedades tixotrópicas; y
- 20 (3) un sistema de endurecedor que comprende (a) al menos una polietilenimina, (b) al menos otra amina que tiene al menos dos grupos hidrógeno de amino y (c) al menos otro agente de curado epoxídico que tiene reactividad latente, siendo las cantidades combinadas de (a),(b) y (c) suficientes para efectuar el curado de la resina epoxídica.
- 25 2. Método según la reivindicación 1, que comprende mezclar con máquina al menos 2 componentes separados para formar la pasta curable y adhesiva.
- 30 3. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que la pasta curable y adhesiva es tixotrópica y tiene propiedades de no derrumbamiento.
4. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que la pasta curable y adhesiva tiene una viscosidad dinámica igual a o menor de 10.000 mPa s medida a 25°C.
- 35 5. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que el sistema de endurecedor (3) comprende cualquier agente de curado epoxídico de reacción lenta que se cura lentamente o nada en absoluto a temperatura ambiental normal, requiriendo calor para provocar una reacción completa y contiene dietiltoluendiamina, diciandiamida, difenildiaminosulfona, complejos de boro y/o imidazoles.
- 40 6. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que la pasta curada tiene una temperatura de deflexión térmica por encima de 100°C, preferiblemente por encima de 140°C, más preferiblemente por encima de 150°C.
- 45 7. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que el modelo o herramienta curado final se mecaniza para formar una herramienta para la producción de materiales compuestos laminados, que contienen preferiblemente retardantes del fuego no halogenados.
8. Composición curable que comprende:
- 50 (1) una resina epoxídica;
- (2) un agente tixotrópico en una cantidad suficiente para inducir propiedades tixotrópicas; y
- 55 (3) un sistema de endurecedor que comprende (a) al menos una polietilenimina, (b) al menos otra amina que tiene al menos dos grupos hidrógeno de amino, caracterizada porque el sistema de endurecedor comprende adicionalmente (c) al menos otro agente de curado epoxídico que tiene reactividad latente, siendo las cantidades combinadas de (a), (b) y (c) suficientes para efectuar el curado de la resina epoxídica.

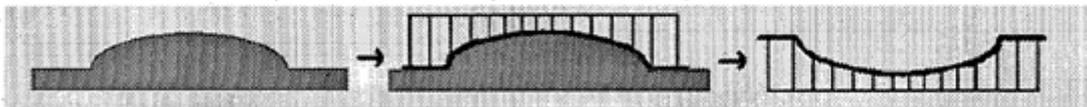
Figura 1: PROCEDIMIENTOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HERRAMIENTAS

Procedimiento tradicional: Largo, requiriendo maestría

Procedimiento de Boeing: Ensamblaje usando diferentes adhesivos y tortas aplicadas a mano

Presente invención: Procedimiento racionalizado que usa una pasta curable dispensada con máquina que es tanto un adhesivo como un recubrimiento mecanizable

**Procedimiento tradicional**

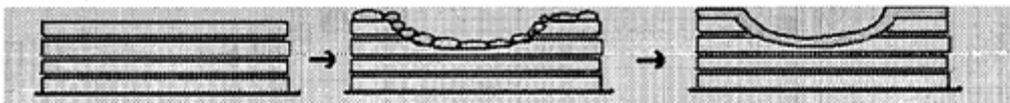


Molde construido a partir de chapas o SMP de la manera normal

Laminado aplicado con estructura de soporte

Herramienta laminada producida

**Procedimiento de Boeing**

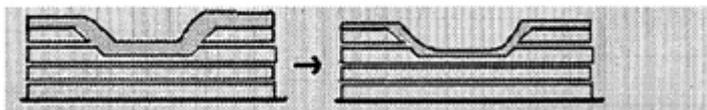


Panal de abejas apilado entre sí y curado

Tortas aplicadas a mano y curadas

Tortas cortadas para dar la herramienta final

**Nueva patente**



Panal de abejas apilado y pegado entre sí con SMP

Pieza curada y luego cortada para dar la herramienta final