

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 720**

51 Int. Cl.:

C08G 65/36 (2006.01)

C08G 65/48 (2006.01)

C08G 8/10 (2006.01)

B33Y 70/00 (2010.01)

C09D 161/06 (2006.01)

C09D 11/103 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.08.2018 PCT/CN2018/099710**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2019 WO19029641**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2018 E 18844216 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2022 EP 3666813**

54 Título: **Mezcla de resinas sintéticas orgánicas autocurables usada para la fabricación aditiva, y su aplicación**

30 Prioridad:

11.08.2017 CN 201710685162

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

10.11.2022

73 Titular/es:

**KOCEL INTELLIGENT MACHINERY LIMITED
(100.0%)
298, South Ningshuo Street
Yinchuan, Ningxia 750021, CN**

72 Inventor/es:

**XING, JINLONG;
PENG, FAN;
ZHANG, HONGKAI;
MA, WEN y
HAN, WEN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 927 720 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezcla de resinas sintéticas orgánicas autocurables usada para la fabricación aditiva, y su aplicación

5 Campo técnico

La presente solicitud se refiere a materiales sintéticos de polímeros orgánicos, y más particularmente a una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva y usos de la misma.

10 Antecedentes de la invención

La impresión tridimensional (3DP), también conocida como fabricación aditiva, fue presentada por E. Sachs et al. en 1992. En un procedimiento de impresión 3D, los materiales se expulsan en gotas a través de una boquilla, similar a la forma en que funciona la impresora de inyección de tinta, y los materiales se curan capa por capa según una determinada ruta diseñada para formar el producto final.

15 Actualmente, la resina sintética orgánica para la fabricación aditiva incluye una resina de furano autocurable y una resina fenólica básica autocurable. Una resina inorgánica para la fabricación aditiva suele ser un aglutinante de silicato de sodio autocurable.

20 La Publicación de la Patente China No. 105949418 A divulga una resina de furano autocurable para impresión 3D en fundición de aluminio. La Publicación de la Patente China No. 106543687 A divulga una resina de furano autocurable modificada con óxido de grafeno para impresión 3D. La Publicación de la Patente China No. 104086734 A divulga una resina de furano para la impresión 3D en arena. Estas resinas de furano autocurables facilitan un curado rápido a temperatura normal y cumplen con los requisitos industriales básicos de la fabricación aditiva. Sin embargo, estas resinas de furano autocurables tienen poca resistencia a las altas temperaturas, presentando una resistencia a la tracción de solo 0.15 MPa a 1000 °C, lo que provoca defectos tales como la quema de arena y el vetado durante la fundición. Estos defectos ocurren con mayor frecuencia en fundiciones de acero y hierro fundido a gran escala que requieren una temperatura de fundición alta, lo que limita el uso posterior de aglutinantes de resina de furano autocurable en fundiciones de acero y hierro fundido a gran escala.

35 El aglutinante de silicato de sodio autocurable es ecológico y económico en comparación con la resina orgánica. Sin embargo, el aglutinante de silicato de sodio autocurable tiene las desventajas de una baja resistencia a la tracción a temperatura normal (aproximadamente 1.2 MPa), poca capacidad de desintegración y difícil procedimiento de limpieza con arena. La Publicación de la Patente China No. 104923717 A describe un aglutinante inorgánico para la impresión 3D en arena en la fundición de metales no ferrosos. El aglutinante inorgánico descrito en este documento tiene una resistencia a la compresión de aproximadamente 4.5 MPa y una baja resistencia a la tracción a temperatura normal (aproximadamente 1.2 MPa) debido a la estructura de molécula pequeña y la baja tenacidad del aglutinante inorgánico. El aglutinante inorgánico descrito en este documento tiene una alta resistencia residual a 800 °C (aproximadamente 0.5 MPa) y una poca capacidad de desintegración, lo que da como resultado un procedimiento de limpieza de arena difícil. El aglutinante de silicato de sodio descrito en este documento tiene una vida útil en el intervalo de 5-15 minutos y una débil actividad de adhesión, lo que da como resultado una baja eficiencia en la producción de piezas fundidas.

45 Las resinas fenólicas tienen diferente estructura molecular en comparación con las resinas de furano, por lo que la resina fenólica básica autocurable muestra diferentes comportamientos, tales como buena resistencia a alta temperatura y baja resistencia a temperatura normal (solo aproximadamente 1.2 MPa). La Publicación de la Patente China No. 104817665 A divulga una resina fenólica básica para impresión 3D, que tiene una baja resistencia a la tracción a temperatura normal (aproximadamente 1.2 MPa).

50 El documento CN101544808 A divulga una composición para impregnar grafito que comprende 5-7 partes de maleimida, 66-67 partes de resina de resol y 25-27 partes de resina de furano.

La técnica anterior no resuelve el problema de que un objeto impreso en 3D producido mediante fabricación aditiva tiene poca resistencia a altas temperaturas, baja resistencia a la tracción a temperatura normal y poca capacidad de desintegración.

Sumario de la invención

60 Esta invención proporciona una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva y los usos de la misma para abordar el problema en la técnica anterior de que un objeto impreso en 3D producido por fabricación aditiva tiene poca resistencia a altas temperaturas, baja resistencia a la tracción a temperatura normal y poca capacidad de desintegración.

Las soluciones técnicas de la invención se describen a continuación.

65

ES 2 927 720 T3

Una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva, que comprende 30-75 % en peso de una resina fenólica termoplástica lineal y 25-70 % en peso de una resina de furano modificada con fenol.

5 La resina fenólica termoplástica lineal se prepara a partir de materias primas A mediante una reacción de polimerización por adición, y las materias primas A comprenden 15-45 % en peso de un compuesto fenólico, 30-60 % en peso de un compuesto de aldehído, 0.2-0.8 % en peso de un ácido orgánico o una sal de ácido orgánico como catalizador y un auxiliar A; el auxiliar A comprende 1-4 % en peso de un inhibidor de polimerización, 8-28 % en peso de un disolvente orgánico, 0.3-0.9 % en peso de un agente de acoplamiento, 0.1-0.7 % en peso de un agente endurecedor y 1-5 % en peso de un modificador, en las que todos los porcentajes en peso se basan en el peso total de las materias primas A.

El compuesto fenólico en las materias primas A se selecciona del grupo que consiste en fenol, p-aminofenol, p-cresol, m-cresol, m-aminofenol, p-nitrofenol, p-cloro-m-xilenol, p-tert-octilfenol y una combinación de los mismos.

15 El compuesto de aldehído en las materias primas A se selecciona del grupo que consiste en formaldehído y un aldehído líquido que contiene dos o más átomos de carbono; y el aldehído líquido se selecciona del grupo que consiste en acetaldehído, butiraldehído, valeraldehído, tereftalaldehído, trioxano, metaldehído, dimetoximetano, o-clorobenzaldehído y una combinación de los mismos.

20 El ácido orgánico en las materias primas A se selecciona del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, ácido p-toluenosulfónico, ácido acrílico, ácido benzoico, ácido propiónico y una combinación de los mismos.

La sal de ácido orgánico en las materias primas A se selecciona del grupo que consiste en acetato de zinc, acetato de magnesio, benzoato de sodio, propionato de calcio, acrilato de aluminio y una combinación de los mismos.

25 El inhibidor de la polimerización en las materias primas A es molecular y se selecciona del grupo que consiste en hidroquinona, p-benzoquinona, 4-tert-butilcatecol, fenotiazina y una combinación de los mismos.

30 El disolvente orgánico de las materias primas A es un disolvente orgánico polar de bajo peso molecular y se selecciona del grupo que consiste en metanol, etilenglicol, etanol, acetona, isopropanol, metilbutanona y una combinación de los mismos.

35 El agente de acoplamiento en las materias primas A es silano que se selecciona del grupo que consiste en silano KH-560, silano KH-550, silano KH-602 y una combinación de los mismos.

El agente endurecedor en las materias primas A se selecciona del grupo que consiste en polivinil butiral, poliéter sulfona, polifenilén éter cetona, alcohol polivinílico y una combinación de los mismos.

40 El modificador en las materias primas A es un aceite disolvente aromático, que se selecciona del grupo que consiste en un aceite disolvente aromático S-100, un aceite disolvente aromático S-150, un aceite disolvente aromático S-200 y una combinación del mismo, permitiendo así que la resina fenólica termoplástica lineal tenga mayor resistencia a altas temperaturas.

45 La resina de furano modificada con fenol se prepara a partir de las materias primas B mediante una reacción de polimerización por adición, y las materias primas B comprenden 12-28 % en peso de un compuesto fenólico, 20-70 % en peso de alcohol furfurílico, 5-15 % en peso de un compuesto de aldehído, 0.4-1.2 % en peso de un ácido orgánico como catalizador y un auxiliar B; el auxiliar B comprende 4-16 % en peso de un diluyente, 0.3-0.7 % en peso de un regulador de pH, 0.3-0.7 % en peso de un agente de captura de aldehído, 0.3-1.3 % en peso de un agente de acoplamiento, 0-10 % en peso de un líquido residual orgánico, 0.2-0.6 % en peso de un estabilizante térmico y 3-9 % en peso de un aditivo, en las que todos los porcentajes en peso se basan en el peso total de las materias primas B.

El compuesto fenólico en las materias primas B es fenol, bisfenol A, un fenol sustituido con monoalquilo o dialquilo.

55 El fenol sustituido con monoalquilo o dialquilo se selecciona del grupo que consiste en p-cresol, m-cresol, o-cresol, 3-metil-4-isopropilfenol, 3-metil-5-etilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-etilfenol y una combinación de los mismos.

El alcohol furfurílico en las materias primas B comprende 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico; y el alcohol furfurílico en las materias primas B tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos y una acidez de 0.01 mol/L o menos.

60 El compuesto de aldehído en las materias primas B se selecciona del grupo que consiste en una solución acuosa de formaldehído que tiene 36.5 % en peso de formaldehído, furfural, acetaldehído, polvos de paraformaldehído, benzaldehído, fenilacetaldehído, citral y una combinación de los mismos.

El ácido orgánico en las materias primas B se selecciona del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido fenilacético, ácido succínico y una combinación de los mismos.

5 El diluyente en las materias primas B se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, isopropanol, alcohol furfurílico, etilenglicol, tolueno, éter de petróleo y una combinación de los mismos.

10 El regulador de pH en las materias primas B es una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino que tiene un 48 % en peso de hidróxido de metal alcalino, y el hidróxido de metal alcalino es uno o dos de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

El agente de captura de aldehído en las materias primas B es una solución de amoníaco que tiene 25-28 % en peso de amoníaco.

15 El agente de acoplamiento en las materias primas B es un silano acuoso que se selecciona del grupo que consiste en silano KH-560, silano KH-550, silano KH-602 y una combinación de los mismos.

20 El líquido residual orgánico en las materias primas B se produce mediante la limpieza de un cabezal de impresión de una impresora de inyección de tinta 3D durante la impresión de inyección de tinta 3D en fundición, y el líquido residual orgánico comprende 54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfurílico.

25 El estabilizante térmico en las materias primas B se selecciona del grupo que consiste en fosfito, aceite de soja epoxi, éster epoxi, pentaeritritol, xilitol, manitol y una combinación de los mismos.

El aditivo en las materias primas B se introduce para mejorar el rendimiento ambiental de la resina de furano modificada con fenol y reducir el coste de producción y uso de la resina, y el aditivo es uno o dos de jarabe y fructosa.

30 La invención proporciona además el uso de la composición de resina sintética orgánica autocurable en la fabricación aditiva, en la que la composición de resina sintética orgánica autocurable se usa para la fabricación aditiva en presencia de una solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol.

35 La solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol es una solución de ácido sulfónico acuosa o alcohólica que tiene una acidez total de 16-32 % y un ácido libre de 5 % o menos durante la fabricación aditiva 3D.

La solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol es 20-60 % en peso de la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

40 En algunas realizaciones, la solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol se mezcla uniformemente con materiales de arena sin procesar para obtener una mezcla; una capa de la mezcla se coloca sobre una mesa de impresión; la composición de resina sintética orgánica autocurable se pulveriza sobre la capa mediante un cabezal de impresión piezoeléctrico según un modelo 3D diseñado por un programa informático, en el que la capa se cura rápidamente a temperatura normal debido a la reacción entre la composición de resina sintética orgánica autocurable y solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol aplicada sobre las superficies de los materiales de arena sin procesar; se coloca una capa siguiente de la mezcla sobre las capas anteriores, seguido de la pulverización de la composición de resina sintética orgánica autocurable y el curado; se repiten los procedimientos de colocación, pulverización y curado hasta completar una capa superior; y los materiales de arena sin procesar en áreas no impresas se eliminan para obtener un producto final impreso en 3D.

50 En comparación con la técnica anterior, esta invención tiene los siguientes efectos beneficiosos.

(1) La composición de resina sintética orgánica autocurable tiene una viscosidad de 10-14 mpa.s a 25 °C, lo que cumple con el requisito de fabricación aditiva.

55 (2) la composición de resina sintética orgánica autocurable tiene una alta resistencia a la tracción a temperatura normal (por encima de 2.0 MPa), mientras que en las mismas condiciones, la resina de furano autocurable tiene una resistencia a la tracción de solo 1.4 MPa a temperatura normal, y el aglutinante de silicato de sodio autocurable y la resina fenólica básica autocurable comparten una resistencia a la tracción de solo 1.2 MPa a temperatura normal.

60 (3) La composición de resina sintética orgánica autocurable tiene una excelente resistencia a altas temperaturas, ya que tiene una resistencia a la tracción de más de 1.2 MPa a 1000 °C, mientras que en las mismas condiciones, la resina de furano autocurable tiene una resistencia a la tracción de solo 0.15 MPa a 1000 °C.

65 (4) La composición de resina sintética orgánica autocurable tiene alta actividad, ya que reacciona rápidamente con una solución acuosa o alcohólica de ácido sulfónico que tiene una acidez total de 16-32 % y un ácido libre de 5 % o menos. Durante la reacción, tiene una vida útil en el intervalo de 0.5-2 min a una temperatura de arena de 25 °C.

Mientras que en las mismas condiciones, la resina de furano autocurable y el aglutinante de silicato de sodio autocurable reaccionan cada uno con la solución acuosa o alcohólica de ácido sulfónico que tiene una acidez total de 16-32 % y un ácido libre de 5 % o menos. Durante la reacción, la resina de furano autocurable tiene una vida útil en el intervalo de 3-7 min, y el aglutinante de silicato de sodio autocurable tiene una vida útil en el intervalo de 5-15 min.

(5) La composición de resina sintética orgánica autocurable tiene una resistencia a la tracción residual de 0.2 MPa o menos a 1000 °C. En las mismas condiciones, el aglutinante de silicato de sodio autocurable tiene una resistencia a la tracción residual de aproximadamente 0.5 MPa a 1000 °C. El contraste demuestra que la composición de resina sintética orgánica autocurable tiene una excelente capacidad de desintegración, lo que resulta en un procedimiento de limpieza de arena fácil en la última etapa de la producción de fundición.

(6) Un líquido residual orgánico que se genera durante la impresión de inyección de tinta 3D en la fundición se vuelve a aplicar al sistema de resina, lo que reduce el coste de producción y uso de la resina y reduce la contaminación del medio ambiente.

(7) El jarabe y la fructosa, como materiales ecológicos, se introducen en la composición de resina sintética orgánica autocurable para reemplazar parcialmente el alcohol furfúrico en las materias primas, lo que facilita la protección del medio ambiente.

(8) La composición de resina sintética orgánica autocurable es estable y, después de un almacenamiento a largo plazo, no hay formación de cristales ni cambios en el rendimiento y los índices.

La composición de resina sintética orgánica autocurable proporcionada en la invención tiene ventajas de alta resistencia a temperatura normal, excelente resistencia a alta temperatura, alta actividad y excelente capacidad de desintegración, por lo que es apropiada para la fabricación aditiva, y particularmente para impresión 3D en fundición de moldes.

Descripción detallada de las realizaciones

Esta invención se describirá en detalle a continuación con referencia a diversas realizaciones, y estas realizaciones son solo para ilustración y no pretenden limitar la presente invención.

Ejemplo 1

Etapas 1: Preparación de la resina fenólica termoplástica lineal

La resina fenólica termoplástica lineal se preparó a partir de las materias primas A, y la composición de las materias primas A se muestra en la tabla 1.

Tabla 1 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	30	Fenol
Compuesto de aldehído	45	Formaldehído
Ácido orgánico	0.5	Ácido fórmico
Inhibidor de polimerización	2.5	Hidroquinona
Disolvente orgánico	18	Metanol
Agente de acoplamiento	0.6	Silano KH-560
Agente endurecedor	0.4	Butiral de polivinilo
Modificador	3	Aceite disolvente aromático S-100

El procedimiento de producción de la resina fenólica termoplástica lineal se describió como sigue.

(1) Se agregaron 30 % en peso de un compuesto fenólico, 0.5 % en peso de un ácido orgánico como catalizador y 2.5 % en peso de un inhibidor de polimerización a un reactor de esmalte seguido de agitación, y luego se agregó 45 % en peso de un compuesto de aldehído al reactor de esmalte.

(2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y la temperatura se elevó a 85-90 °C en 25-30 min y se mantuvo a 85-90 °C, durante 30-40 min.

ES 2 927 720 T3

(3) La temperatura se elevó aún más a 100-105 °C en 10-20 min y se mantuvo a 100-105 °C, durante 120-150 min.

(4) La mezcla se sometió a deshidratación al vacío hasta que se alcanzó el nivel deseado de deshidratación.

5 (5) Se bajó la temperatura a 70-75 °C y se agregaron al reactor de esmalte 18 % en peso de un disolvente orgánico, 0.4 % en peso de un agente endurecedor y 3 % en peso de un modificador seguido de agitación durante 60-90 minutos

10 (6) Se bajó más la temperatura a 30-35 °C, y se agregó 0.6 % en peso de silano como agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 40-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

Etapa 2: Preparación de la resina de furano modificada con fenol

15 La resina de furano modificada con fenol se preparó a partir de las materias primas B, y la composición de las materias primas B se muestra en la tabla 2.

Tabla 2 Composición de materias primas B

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	20	Fenol
Alcohol furfurílico	45	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos y una acidez de 0.01 mol/L o menos
Compuesto de aldehído	10	Solución acuosa de formaldehído que tiene 36.5 % en peso de formaldehído
Ácido orgánico	0.8	Ácido fórmico
Diluyente	10	Metanol
Regulador de pH	0.5	Solución acuosa que tiene 48 % en peso de hidróxido de sodio
Agente de captura de aldehído	0.5	Solución de amoníaco que tiene 25-28 % en peso de amoníaco
Agente de acoplamiento	0.8	Silano KH-560
Líquido residual orgánico	6	54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfurílico
Estabilizante térmico	0.4	Fosfito
Aditivo	6	Jarabe

20 El procedimiento de producción de la resina de furano modificada con fenol se describió como sigue.

(1) Se agregaron a un reactor de esmalte 20 % en peso de un compuesto fenólico, 10 % en peso de un compuesto de aldehído y 0.8 % en peso de un ácido orgánico como catalizador seguido de agitación.

25 (2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y, después de que la temperatura se elevó a 70-75 °C, se agregó un 25 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte y la temperatura se mantuvo a 70-75 °C, durante 55-60 min.

30 (3) La temperatura se elevó a 80-85 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó 10 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 80-85 °C, durante 60-90 min.

(4) La temperatura se elevó a 95-100 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó 0.5 % en peso de un regulador de pH al reactor de esmalte para ajustar el pH de la mezcla a aproximadamente 5.7-6.0, y se agregó 10 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 95-100 °C, durante 120-150 min.

35

ES 2 927 720 T3

(5) A 95-100 °C, se agregaron al reactor de esmalte 6 % en peso de un líquido residual orgánico, 0.4 % en peso de un estabilizante térmico y 6 % en peso de un aditivo seguido de agitación durante 50-60 min.

5 (6) Se bajó la temperatura a 60-65 °C y se agregó un 10 % en peso de un diluyente al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

(7) Se bajó la temperatura a 40-45 °C y se agregó 0.5 % en peso de un agente de captura de aldehído al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

10 (8) Se bajó la temperatura a 30-35 °C y se agregó 0.8 % en peso de silano basado en agua como agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

15 Etapa 3: Preparación de una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva

Se agregaron 35 % en peso de la resina fenólica termoplástica lineal preparada en la etapa (1) y 65 % en peso de la resina de furano modificada con fenol preparada en la etapa (2) a un reactor de esmalte seguido de agitación. Luego, la temperatura se elevó a 35-40 °C y se mantuvo a 35-40 °C, durante 60-90 min. La mezcla preparada en este documento se descargó, probó y envasó para obtener la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

20 La composición de resina sintética orgánica autocurable preparada por este método tiene una viscosidad de 11.5 mpa.s a 25 °C, una tensión superficial de 34 mN/s a 20 °C, un contenido de impurezas de 0.04 %, un contenido de formaldehído libre de 0.12 % y una densidad de 1.086 g/ml a 20 °C. Tiene una resistencia a la tracción de 2.16 MPa a temperatura normal durante 24 h, una resistencia a la tracción de 1.32 MPa a 1000 °C y una resistencia a la tracción residual de 0.12 MPa a 1000 °C. Tiene una vida útil de 1.2 min a 25 °C.

Ejemplo 2

30 Etapa 1: Preparación de la resina fenólica termoplástica lineal

La resina fenólica termoplástica lineal se preparó a partir de las materias primas A, y la composición de las materias primas A se muestra en la tabla 3.

35 Tabla 3 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	35	p-cloro-m-xilenol y p-tert-octilfenol con cantidad equivalente
Compuesto de aldehído	40	Acetaldehído
Sal de ácido orgánico	0.3	Acetato de zinc
Inhibidor de polimerización	3	P-benzoquinona
Disolvente orgánico	17	Etilenglicol
Agente de acoplamiento	0.4	Silano KH-550
Agente endurecedor	0.3	Poliéter sulfona
Modificador	4	Aceite disolvente aromático S-200

El procedimiento de producción de la resina fenólica termoplástica lineal se describió como sigue.

40 (1) Se agregaron 35 % en peso de un compuesto fenólico, 0.3 % en peso de una sal de ácido orgánico como catalizador y 3 % en peso de un inhibidor de polimerización molecular a un reactor de esmalte seguido de agitación y luego se agregó 40 % en peso de un compuesto de aldehído al reactor de esmalte.

45 (2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y la temperatura se elevó a 85-90 °C en 25-30 min y se mantuvo a 85-90 °C, durante 30-40 min.

(3) La temperatura se elevó aún más a 100-105 °C en 10-20 min y se mantuvo a 100-105 °C, durante 120-150 min.

50 (4) La mezcla se sometió a deshidratación al vacío hasta que se alcanzó el nivel deseado de deshidratación.

ES 2 927 720 T3

(5) Se bajó la temperatura a 70-75 °C, y se agregaron al reactor de esmalte 17 % en peso de un disolvente orgánico, 0.3 % en peso de un agente endurecedor y 4 % en peso de un modificador seguido de agitación durante 60-90 min.

5 (6) Se bajó más la temperatura a 30-35 °C, y se agregó 0.4 % en peso de silano como agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 40-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

Etapa 2: Preparación de la resina de furano modificada con fenol

10 La resina de furano modificada con fenol se preparó a partir de las materias primas B, y la composición de las materias primas B se muestra en la tabla 4.

Tabla 4 Composición de materias primas B

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	15	Bisfenol A
Alcohol furfurílico	50	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos y una acidez de 0.01 mol/L o menos
Compuesto de aldehído	10	Furfural
Ácido orgánico	0.8	Ácido acético
Diluyente	8	Etanol
Regulador de pH	0.5	Solución acuosa que tiene 48 % en peso de hidróxido de potasio
Agente de captura de aldehído	0.5	Solución de amoníaco que tiene 25-28 % en peso amoníaco
Agente de acoplamiento	0.8	Silano KH-550
Líquido residual orgánico	6	54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfurílico
Estabilizante térmico	0.4	Aceite de soja epoxi
Aditivo	8	Fructosa

15 El procedimiento de producción de la resina de furano modificada con fenol se describió como sigue.

20 (1) Se agregaron a un reactor de esmalte 15 % en peso de un compuesto fenólico, 10 % en peso de un compuesto de aldehído y 0.8 % en peso de un ácido orgánico como catalizador seguido de agitación.

(2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y, después de que la temperatura se elevó a 70-75 °C, se agregó un 30 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte y la temperatura se mantuvo a 70-75 °C, durante 55-60 min.

25 (3) La temperatura se elevó a 80-85 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó 10 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 80-85 °C, durante 60-90 min.

(4) La temperatura se elevó a 95-100 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó 0.5 % en peso de un regulador de pH al reactor de esmalte para ajustar el pH de la mezcla a aproximadamente 5.7-6.0, y se agregó 10 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 95-100 °C, durante 120-150 min.

30 (5) A 95-100 °C, se agregaron al reactor de esmalte 6 % en peso de un líquido residual orgánico, 0.4 % en peso de un estabilizante térmico y 8 % en peso de un aditivo, seguido de agitación durante 50-60 min.

ES 2 927 720 T3

(6) Se bajó la temperatura a 60-65 °C y se agregó un 10 % en peso de un diluyente al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

5 (7) Se bajó la temperatura a 40-45 °C y se agregó 0.5 % en peso de un agente de captura de aldehído al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

(8) Se bajó la temperatura a 30-35 °C y se agregó 0.8 % en peso de silano basado en agua como agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

10 Etapa 3: Preparación de una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva

15 Se agregaron 30 % en peso de la resina fenólica termoplástica lineal preparada en la etapa (1) y 70 % en peso de la resina de furano modificada con fenol preparada en la etapa (2) a un reactor de esmalte seguido de agitación. Luego, la temperatura se elevó a 35-40 °C y se mantuvo a 35-40 °C, durante 60-90 min. La mezcla preparada en este documento se descargó, probó y envasó para obtener la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

20 La composición de resina sintética orgánica autocurable preparada por este método tiene una viscosidad de 12.0 mpa.s a 25 °C, una tensión superficial de 33 mN/s a 20 °C, un contenido de impurezas de 0.036 %, un contenido de formaldehído libre de 0.16 % y una densidad de 1.105 g/ml a 20 °C. Tiene una resistencia a la tracción de 2.24 MPa a temperatura normal durante 24 h, una resistencia a la tracción de 1.26 MPa a 1000 °C y una resistencia a la tracción residual de 0.15 MPa a 1000 °C. Tiene una vida útil de 1.4 min a 25 °C.

25 Ejemplo 3

Etapa 1: Preparación de la resina fenólica termoplástica lineal

30 La resina fenólica termoplástica lineal se preparó a partir de las materias primas A, y la composición de las materias primas A se muestra en la tabla 5.

Tabla 5 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	40	P-cresol mezclado con m-cresol en cualquier proporción
Compuesto de aldehído	35	Dimetoximetano mezclado con o-clorobenzaldehído en cualquier proporción
Ácido orgánico	0.4	Ácido P-tolueno sulfónico
Inhibidor de polimerización	2.5	4-tert-butilcatecol
Disolvente orgánico	16	Etilenglicol mezclado con etanol en cualquier proporción
Agente de acoplamiento	0.5	Silano KH-560 mezclado con silano KH-550 en cualquier proporción
Agente endurecedor	0.6	Cetona de éter de polifenileno
Modificador	5	Aceite disolvente aromático S-150

35 El procedimiento de producción de la resina fenólica termoplástica lineal se describió como sigue.

(1) Se agregaron 40 % en peso de un compuesto fenólico, 0.4 % en peso de un ácido orgánico o una sal de ácido orgánico como catalizador y 2.5 % en peso de un inhibidor de polimerización molecular a un reactor de esmalte seguido de agitación y luego se agregó 35 % en peso de un compuesto de aldehído al reactor de esmalte.

40 (2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y la temperatura se elevó a 85-90 °C en 25-30 min y se mantuvo a 85-90 °C, durante 30-40 min.

45 (3) La temperatura se elevó aún más a 100-105 °C en 10-20 min y se mantuvo a 100-105 °C, durante 120-150 min.

(4) La mezcla se sometió a deshidratación al vacío hasta que se alcanzó el nivel deseado de deshidratación.

(5) Se bajó la temperatura a 70-75 °C y se agregaron al reactor de esmalte 16 % en peso de un disolvente orgánico, 0.6 % en peso de un agente endurecedor y 5 % en peso de un modificador seguido de agitación durante 60-90 minutos

(6) Se bajó más la temperatura a 30-35 °C, y se agregó 0.5 % en peso de silano como agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 40-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

5

Etapas 2: Preparación de la resina de furano modificada con fenol

La resina de furano modificada con fenol se preparó a partir de las materias primas B, y la composición de las materias primas B se muestra en la tabla 6.

10

Tabla 6 Composición de materias primas B

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	14	P-cresol, m-cresol y o-cresol con cantidad equivalente
Alcohol furfurílico	52	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos y una acidez de 0.01 mol/L o menos
Compuesto de aldehído	13	Acetaldehído, polvos de paraformaldehído y benzaldehído con cantidad equivalente
Ácido orgánico	0.6	Ácido benzoico y ácido ftálico en una relación en peso de 1:2
Diluyente	10	Etilenglicol, tolueno y éter de petróleo
		en una relación en peso de 1: 2: 2
Regulador de pH	0.4	Solución acuosa que tiene 48 % en peso hidróxido de sodio
Agente de captura de aldehído	0.4	Solución de amoníaco que tiene 25 % en peso amoníaco
Agente de acoplamiento	1.1	Silano KH-602
Líquido residual orgánico	4	54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfurílico
Estabilizante térmico	0.5	Pentaeritritol, xilitol y manitol en cualquier proporción
Aditivos	4	Jarabe y fructosa en una relación en peso de 1: 4

El procedimiento de producción de la resina de furano modificada con fenol se describió como sigue.

15

(1) Se agregaron a un reactor de esmalte 14 % en peso de un compuesto fenólico, 13 % en peso de un compuesto de aldehído y 0.6 % en peso de un ácido orgánico como catalizador seguido de agitación.

20

(2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y, después de que la temperatura se elevó a 70-75 °C, se agregó 30 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte y la temperatura se mantuvo a 70-75 °C, durante 55-60 min.

25

(3) La temperatura se elevó a 80-85 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó 11 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 80-85 °C, durante 60-90 min.

(4) La temperatura se elevó a 95-100 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó 0.4 % en peso de un regulador de pH al reactor de esmalte para ajustar el pH de la mezcla a aproximadamente 5.7-6.0, y se agregó 11 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 95-100 °C, durante 120-150 min.

30

(5) A 95-100 °C, se agregaron al reactor de esmalte 4 % en peso de un líquido residual orgánico, 0.5 % en peso de un estabilizante térmico y 4 % en peso de un aditivo, seguido de agitación durante 50-60 min.

(6) Se bajó la temperatura a 60-65 °C y se agregó un 10 % en peso de un diluyente al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

ES 2 927 720 T3

(7) Se bajó la temperatura a 40-45 °C y se agregó 0.4 % en peso de un agente de captura de aldehído al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

- 5 (8) Se bajó la temperatura a 30-35 °C y se agregó 1.1 % en peso de silano basado en agua como agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

Etapa 3: Preparación de una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva

- 10 Se agregaron 40 % en peso de la resina fenólica termoplástica lineal preparada en la etapa (1) y 60 % en peso de la resina de furano modificada con fenol preparada en la etapa (2) a un reactor de esmalte seguido de agitación. Luego, la temperatura se elevó a 35-40 °C y se mantuvo a 35-40 °C, durante 60-90 min. La mezcla preparada en este documento se descargó, probó y envasó para obtener la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

- 15 La composición de resina sintética orgánica autocurable preparada por este método tiene una viscosidad de 10.8 mpa.s a 25 °C, una tensión superficial de 36 mN/s a 20 °C, un contenido de impurezas de 0.043 %, un contenido de formaldehído libre de 0.19 % y una densidad de 1.066 g/ml a 20 °C. Tiene una resistencia a la tracción de 2.09 MPa a temperatura normal durante 24 h, una resistencia a la tracción de 1.35 MPa a 1000 °C y una resistencia a la tracción residual de 0.14 MPa a 1000 °C. Tiene una vida útil de 1.6 min a 25 °C.

Ejemplo 4

- 25 Etapa 1: Preparación de la resina fenólica termoplástica lineal

La resina fenólica termoplástica lineal se preparó a partir de materias primas A, y la composición de las materias primas A se muestra en la tabla 7.

- 30 Tabla 7 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	30	P-cloro-m-xilenol
Compuesto de aldehído	40	Metaldehído
Sal de ácido orgánico	0.5	Acetato de magnesio, benzoato de sodio, propionato de calcio en cualquier proporción
Inhibidor de polimerización	2	Hidroquinona y p-benzoquinona en una relación en peso de 1: 2
Disolvente orgánico	24	Metanol, etilenglicol, etanol, acetona, isopropanol, metil butanona en cualquier proporción
Agente de acoplamiento	0.8	Cualquiera de silano KH-560, silano KH-550 y silano KH-602
Agente endurecedor	0.7	Butiral de polivinilo, poliéter sulfona, polifeniléneter cetona, alcohol polivinílico en cualquier proporción
Modificador	2	Aceite disolvente aromático S-100

El procedimiento de producción de la resina fenólica termoplástica lineal se describió como sigue.

- 35 (1) Se agregaron 30 % en peso de un compuesto fenólico, 0.5 % en peso de un ácido orgánico o una sal de ácido orgánico como catalizador y 2 % en peso de un inhibidor de polimerización molecular a un reactor de esmalte seguido de agitación y luego se agregó 40 % en peso de un compuesto de aldehído al reactor de esmalte.

- 40 (2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y la temperatura se elevó a 85-90 °C en 25-30 min y se mantuvo a 85-90 °C, durante 30-40 min.

(3) La temperatura se elevó aún más a 100-105 °C en 10-20 min y se mantuvo a 100-105 °C, durante 120-150 min.

- 45 (4) La mezcla se sometió a deshidratación al vacío hasta que se alcanzó el nivel deseado de deshidratación.

ES 2 927 720 T3

(5) Se bajó la temperatura a 70-75 °C y se agregaron al reactor de esmalte 24 % en peso de un disolvente orgánico, 0.7 % en peso de un agente endurecedor y un 2 % en peso de un modificador seguido de agitación durante 60-90 minutos

5 (6) Se bajó más la temperatura a 30-35 °C, y se agregó 0.8 % en peso de silano como agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 40-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

Etapa 2: Preparación de la resina de furano modificada con fenol

10 La resina de furano modificada con fenol se preparó a partir de las materias primas B, y la composición de las materias primas B se muestra en la tabla 8.

Tabla 8 Composición de materias primas B

15

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	20	Fenol, bisfenol A, p-cresol, m-cresol, o-cresol, 3-metil-4-isopropilfenol, 3-metil-5-etilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-etilfenol en cualquier proporción
Alcohol furfurílico	45	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos y una acidez de 0.01 mol/L o menos
Compuesto de aldehído	10	Furfural, acetaldehído, polvos de paraformaldehído, benzaldehído con una cantidad equivalente
Ácido orgánico	1	Ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido fenilacético, ácido succínico en cualquier proporción
Diluyente	12	Metanol, etanol, isopropanol, alcohol furfurílico, etilenglicol, tolueno, éter de petróleo en cualquier proporción
Regulador de pH	0.4	Solución acuosa que tiene 48 % en peso de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio
Agente de captura de aldehído	0.3	Solución de amoníaco que tiene 28 % en peso amoníaco
Agente de acoplamiento	1.3	Silano KH-560 y silano KH-550 en cualquier proporción
Líquido residual orgánico	5	54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfurílico
Estabilizante térmico	0.5	Fosfito, aceite de soja epoxi, éster epoxi, pentaeritritol, xilitol, manitol con una cantidad equivalente
Aditivo	4.5	Fructosa

El procedimiento de producción de la resina de furano modificada con fenol se describió como sigue.

20 (1) Se agregaron a un reactor de esmalte 20 % en peso de un compuesto fenólico, 10 % en peso de un compuesto de aldehído y 1 % en peso de un ácido orgánico como catalizador seguido de agitación.

25 (2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y, después de que la temperatura se elevó a 70-75 °C, se agregó un 25 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte y la temperatura se mantuvo a 70-75 °C, durante 55-60 min.

(3) La temperatura se elevó a 80-85 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó 10 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 80-85 °C, durante 60-90 min.

30 (4) La temperatura se elevó a 95-100 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó 0.4 % en peso de un regulador de pH al reactor de esmalte para ajustar el pH de la mezcla a aproximadamente 5.7-6.0, y se agregó 10 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 95-100 °C, durante 120-150 min.

ES 2 927 720 T3

(5) A 95-100 °C, se agregaron al reactor de esmalte 5 % en peso de un líquido residual orgánico, 0.5 % en peso de un estabilizante térmico y 4.5 % en peso de un aditivo seguido de agitación durante 50-60 min.

5 (6) Se bajó la temperatura a 60-65 °C y se agregó un 12 % en peso de un diluyente al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

(7) Se bajó la temperatura a 40-45 °C y se agregó 0.3 % en peso de un agente de captura de aldehído al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

10 (8) Se bajó la temperatura a 30-35 °C, y se agregó 1.3 % en peso de silano basado en agua como agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

15 Etapa 3: Preparación de una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva

20 Se agregaron 32 % en peso de la resina fenólica termoplástica lineal preparada en la etapa (1) y 68 % en peso de la resina de furano modificada con fenol preparada en la etapa (2) a un reactor de esmalte seguido de agitación. Luego, la temperatura se elevó a 35-40 °C y se mantuvo a 35-40 °C, durante 60-90 min. La mezcla preparada en este documento se descargó, probó y envasó para obtener la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

25 La composición de resina sintética orgánica autocurable preparada por este método tiene una viscosidad de 12.6 mpa.s a 25 °C, una tensión superficial de 33 mN/s a 20 °C, un contenido de impurezas de 0.051 %, un contenido de formaldehído libre de 0.21 % y una densidad de 1.114 g/ml a 20 °C. Tiene una resistencia a la tracción de 2.20 MPa a temperatura normal durante 24 h, una resistencia a la tracción de 1.27 MPa a 1000 °C y una resistencia a la tracción residual de 0.17 MPa a 1000 °C. Tiene una vida útil de 1.5 min a 25 °C.

Ejemplo 5

30 Etapa 1: Preparación de la resina fenólica termoplástica lineal

La resina fenólica termoplástica lineal se preparó a partir de las materias primas A, y la composición de las materias primas A se muestra en la tabla 9.

35 Tabla 9 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	38	P-nitrofenol
Compuesto de aldehído	44	Valeraldehído
Sal de ácido orgánico	0.2	Acrilato de aluminio
Inhibidor de polimerización	2	Fenotiazina
Disolvente orgánico	13	Isopropanol
Agente de acoplamiento	0.4	Silano KH-602
Agente endurecedor	0.4	Cetona de éter de polifenileno
Modificador	2	Aceite disolvente aromático S-150

El procedimiento de producción de la resina fenólica termoplástica lineal se describió como sigue.

40 (1) Se agregaron 38 % en peso de un compuesto fenólico, 0.2 % en peso de un ácido orgánico o una sal de ácido orgánico como catalizador y 2 % en peso de un inhibidor de polimerización molecular a un reactor de esmalte seguido de agitación y luego se agregó 44 % en peso de un compuesto de aldehído al reactor de esmalte.

45 (2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y la temperatura se elevó a 85-90 °C en 25-30 min y se mantuvo a 85-90 °C, durante 30-40 min.

(3) La temperatura se elevó aún más a 100-105 °C en 10-20 min y se mantuvo a 100-105 °C, durante 120-150 min.

50 (4) La mezcla se sometió a deshidratación al vacío hasta que se alcanzó el nivel deseado de deshidratación.

ES 2 927 720 T3

(5) Se bajó la temperatura a 70-75 °C y se agregaron al reactor de esmalte 13 % en peso de un disolvente orgánico, 0.4 % en peso de un agente endurecedor y 2 % en peso de un modificador seguido de agitación durante 60-90 min.

5 (6) Se bajó más la temperatura a 30-35 °C, y se agregó 0.4 % en peso de silano como agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 40-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

Etapa 2: Preparación de la resina de furano modificada con fenol

10 La resina de furano modificada con fenol se preparó a partir de las materias primas B, y la composición de las materias primas B se muestra en la tabla 10.

Tabla 10 Composición de materias primas B

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	25	2,6-di-tert-butil-4-etilfenol
Alcohol furfurílico	50	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos y una acidez de 0.01 mol/L o menos
Compuesto de aldehído	8	Citral
Ácido orgánico	0.5	Ácido malónico y ácido fenilacético en una relación en peso de 1: 3
Diluyente	8	Metanol, etanol y etilenglicol con una cantidad equivalente
Regulador de pH	0.4	Solución acuosa que tiene 48 % en peso hidróxido de sodio
Agente de captura de aldehído	0.5	Solución de amoníaco que tiene 25-28 % en peso amoníaco
Agente de acoplamiento	0.6	Silano KH-560
Estabilizante térmico	0.5	Manitol
Aditivos	6.5	Jarabe

15 El procedimiento de producción de la resina de furano modificada con fenol se describió como sigue.

(1) Se agregaron a un reactor de esmalte 25 % en peso de un compuesto fenólico, 8 % en peso de un compuesto de aldehído y 0.5 % en peso de un ácido orgánico como catalizador seguido de agitación.

20 (2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y, después de que la temperatura se elevó a 70-75 °C, se agregó un 30 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte y la temperatura se mantuvo a 70-75 °C, durante 55-60 min.

25 (3) La temperatura se elevó a 80-85 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó 10 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 80-85 °C, durante 60-90 min.

(4) La temperatura se elevó a 95-100 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó 0.4 % en peso de un regulador de pH al reactor de esmalte para ajustar el pH de la mezcla a aproximadamente 5.7-6.0, y se agregó 10 % en peso de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 95-100 °C, durante 120-150 min.

30 (5) A 95-100 °C, se agregaron al reactor de esmalte 0.5 % en peso de un estabilizante térmico y 6.5 % en peso de un aditivo seguido de agitación durante 50-60 min.

35 (6) Se bajó la temperatura a 60-65 °C y se agregó un 8 % en peso de un diluyente al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

(7) Se bajó la temperatura a 40-45 °C y se agregó 0.5 % en peso de un agente de captura de aldehído al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

40

(8) Se bajó la temperatura a 30-35 °C, y se agregó 0.6 % en peso de silano basado en agua como agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

5 Etapa 3: Preparación de una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva

Se agregaron 34 % en peso de la resina fenólica termoplástica lineal preparada en la etapa (1) y 66 % en peso de la resina de furano modificada con fenol preparada en la etapa (2) a un reactor de esmalte seguido de agitación. Luego, la temperatura se elevó a 35-40 °C y se mantuvo a 35-40 °C, durante 60-90 min. La mezcla preparada en este documento se descargó, probó y envasó para obtener la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

La composición de resina sintética orgánica autocurable preparada por este método tiene una viscosidad de 11.9 mpa.s a 25 °C, una tensión superficial de 32 mN/s a 20 °C, un contenido de impurezas de 0.024 %, un contenido de formaldehído libre de 0.22 % y una densidad de 1.124 g/ml a 20 °C. Tiene una resistencia a la tracción de 2.28 MPa a temperatura normal durante 24 h, una resistencia a la tracción de 1.35 MPa a 1000 °C y una resistencia a la tracción residual de 0.11 MPa a 1000 °C. Tiene una vida útil de 1.6 min a 25 °C.

20 Ejemplo 6

La composición de resina sintética orgánica autocurable se preparó en tres etapas. En las cuales, una resina fenólica termoplástica lineal preparada en la etapa (1) y una resina de furano modificada con fenol preparada en la etapa (2) se mezclaron en una determinada relación en peso en la etapa (3) para obtener la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

25 Etapa 1: Preparación de la resina fenólica termoplástica lineal

La resina fenólica termoplástica lineal se preparó a partir de las materias primas A, y la composición de las materias primas A se muestra en la tabla 11.

30

Tabla 11 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	15	P-aminofenol
Compuesto de aldehído	60	Valeraldehído
Ácido orgánico	0.8	Ácido benzoico
Inhibidor de polimerización	4	4-tert-butilcatecol
Disolvente orgánico	13.6	Acetona
Agente de acoplamiento	0.9	Silano KH-560
Agente endurecedor	0.7	Poliéter sulfona
Modificador	5	Aceite disolvente aromático S-200

35 El procedimiento de producción de la resina fenólica termoplástica lineal se describió como sigue.

(1) Se agregaron un compuesto fenólico, un ácido orgánico o una sal de ácido orgánico como catalizador y un inhibidor de polimerización molecular a un reactor de esmalte seguido de agitación y luego se agregó un compuesto de aldehído al reactor de esmalte.

40

(2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y la temperatura se elevó a 85-90 °C en 25-30 min y se mantuvo a 85-90 °C, durante 30-40 min.

45

(3) La temperatura se elevó aún más a 100-105 °C en 10-20 min y se mantuvo a 100-105 °C, durante 120-150 min.

(4) La mezcla se sometió a deshidratación al vacío hasta que se alcanzó el nivel deseado de deshidratación.

(5) Se bajó la temperatura a 70-75 °C y se agregaron al reactor de esmalte un disolvente orgánico, un agente endurecedor y un modificador seguido de agitación durante 60-90 min.

50

ES 2 927 720 T3

(6) Se bajó más la temperatura a 30-35 °C y se agregó un agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 40-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

Etapa 2: Preparación de la resina de furano modificada con fenol

La resina de furano modificada con fenol se preparó a partir de las materias primas B, y la composición de las materias primas B se muestra en la tabla 12.

Tabla 12 Composición de materias primas B

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	12	M-cresol
Alcohol furfurílico	70	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos u una acidez de 0.01 mol/L o menos
Compuesto de aldehído	5	Fenilacetaldéhído
Ácido orgánico	12	Ácido fenilacético
Diluyente	4	Isopropanol
Regulador de pH	0.7	Solución acuosa que tiene 48 % en peso hidróxido de sodio
Agente de captura de aldehído	0.7	Solución de amoníaco que tiene 25-28 % en peso amoníaco
Agente de acoplamiento	0.3	Silano KH-602
Líquido residual orgánico	2	54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfurílico
Estabilizante térmico	0.6	Pentaeritritol
Aditivos	3.5	Jarabe y fructosa en una relación en peso de 2:1

El procedimiento de producción de la resina de furano modificada con fenol se describió como sigue.

(1) Se agregaron un compuesto fenólico, un compuesto de aldehído y un ácido orgánico como catalizador a un reactor de esmalte seguido de agitación.

(2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y, después de que la temperatura se elevó a 70-75 °C, se agregó la mitad del alcohol furfurílico al reactor de esmalte y la temperatura se mantuvo a 70-75 °C, durante 55- 60 min.

(3) La temperatura se elevó a 80-85 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó una cuarta parte de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 80-85 °C, durante 60-90 min.

(4) La temperatura se elevó a 95-100 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó un regulador de pH al reactor de esmalte, y se agregó una cuarta parte de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 95 -100 °C, durante 120-150 min.

(5) A 95-100 °C, se agregaron al reactor de esmalte un líquido residual orgánico, un estabilizante térmico y un aditivo, seguido de agitación durante 50-60 min.

(6) Se bajó la temperatura a 60-65 °C y se agregó un diluyente al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

(7) Se bajó la temperatura a 40-45 °C y se agregó un agente de captura de aldehído al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

ES 2 927 720 T3

(8) Se bajó la temperatura a 30-35 °C y se agregó un agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

Etapa 3: Preparación de la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva

Se agregó 30 % en peso de la resina fenólica termoplástica lineal preparada en la etapa (1) y 70 % en peso de la resina de furano modificada con fenol preparada en la etapa (2) a un reactor de esmalte seguido de agitación. Luego, la temperatura se elevó a 35-40 °C y se mantuvo a 35-40 °C, durante 60-90 min. La mezcla preparada en este documento se descargó, probó y envasó para obtener la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

Ejemplo 7

En comparación con el ejemplo 6, el ejemplo 7 usó diferentes materias primas A (como se muestra en la tabla 13) y diferentes materias primas B (como se muestra en la tabla 14).

Los métodos de preparación de las materias primas A, las materias primas B y una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva en el ejemplo 7 fueron los mismos que los del ejemplo 6.

Tabla 13 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	39.4	P-nitrofenol
Compuesto de aldehído	30	Metaldehído
Ácido orgánico o sal de ácido orgánico	0.2	Ácido propiónico
Inhibidor de polimerización	1	Fenotiazina
Disolvente orgánico	28	Metil butanona
Agente de acoplamiento	0.3	Silano KH-550
Agente endurecedor	0.1	Cetona de éter de polifenileno
Modificador	1	Aceite disolvente aromático S-100

Tabla 14 Composición de materias primas B

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	15	3-metil-5-etilfenol
Alcohol furfurílico	33.5	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos u una acidez de 0.01 mol/L o menos
Compuesto de aldehído	12	Citral
Ácido orgánico	1.2	Ácido malónico
Diluyente	16	Isopropanol
Regulador de pH	0.7	Solución acuosa que tiene 48 % en peso Hidróxido de potasio
Agente de captura de aldehído	0.7	Solución de amoníaco que tiene 25-28 % en peso amoníaco
Agente de acoplamiento	1.3	Silano KH-560
Líquido residual orgánico	10	54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfurílico
Estabilizante térmico	0.6	Pentaeritrol

ES 2 927 720 T3

(continuación)

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Aditivos	9	Jarabe

Ejemplo 8

5 En comparación con el ejemplo 6, el ejemplo 8 usó diferentes materias primas A (como se muestra en la tabla 15) y diferentes materias primas B (como se muestra en la tabla 16).

10 Los métodos de preparación de las materias primas A, las materias primas B y una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva en el ejemplo 8 fueron los mismos que los del ejemplo 6.

Tabla 15 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	45	Fenol y p-cloro-m-xilenol en cualquier proporción
Compuesto de aldehído	33.9	Dimetoximetano y o-clorobenzaldehído en una relación en peso de 2: 1
Ácido orgánico o sal de ácido orgánico	0.3	Ácido fórmico, acetato de magnesio y benzoato de sodio en cualquier proporción
Inhibidor de polimerización	3	P-benzoquinona
Disolvente orgánico	15	Metil butanona
Agente de acoplamiento	0.6	Silano KH-602
Agente endurecedor	0.2	Alcohol polivinílico
Modificador	2	Aceite disolvente aromático S-100

15

Tabla 16 Composición de materias primas B

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	16.3	Fenol, 3-metil-4-isopropilfenol y 3-metil-5-etilfenol con una cantidad equivalente
Alcohol furfurílico	45	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos u una acidez de 0.01 mol/L o menos
Compuesto de aldehído	15	Solución acuosa de formaldehído que tiene 36.5 % en peso de formaldehído
Ácido orgánico	0.6	Ácido ftálico
Diluyente	5	Tolueno y éter de petróleo en cualquier proporción
Regulador de pH	0.3	Solución acuosa que tiene 48 % en peso hidróxido de sodio e hidróxido de potasio
Agente de captura de aldehído	0.3	Solución de amoníaco que tiene 25-28 % en peso amoníaco
Agente de acoplamiento	0.3	Silano KH-560
Líquido residual orgánico	9	54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfurílico

ES 2 927 720 T3

(continuación)

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Estabilizante térmico	0.2	Manitol
Aditivos	8	Jarabe y fructosa en una relación en peso de 1:3

Ejemplo 9

5 En comparación con el ejemplo 6, el ejemplo 9 usó diferentes materias primas A (como se muestra en la tabla 17) y diferentes materias primas B (como se muestra en la tabla 18).

10 Los métodos de preparación de las materias primas A, las materias primas B y una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva en el ejemplo 9 fueron los mismos que los del ejemplo 6.

Tabla 17 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	20	Fenol y p-tert-octilfenol con una cantidad equivalente
Compuesto de aldehído	59.9	Formaldehído, acetaldehído, butiraldehído y valeraldehído con una cantidad equivalente
Ácido orgánico o sal de ácido orgánico	0.5	Ácido fórmico, ácido acético, ácido p-toluenosulfónico, ácido acrílico, ácido benzoico y ácido propiónico con una cantidad equivalente
Inhibidor de polimerización	2	Hidroquinona, p-benzoquinona, 4-tert-butilcatecol y fenotiazina con una cantidad equivalente
Disolvente orgánico	13.6	Metanol, etilenglicol, etanol, acetona, isopropanol y metil butanona con una cantidad equivalente
Agente de acoplamiento	0.7	Silano KH-560, silano KH-550 y silano KH-602 con una cantidad equivalente
Agente endurecedor	0.3	Butiral de polivinilo, poliéter sulfona, polifeniléneter cetona y alcohol polivinílico con una cantidad equivalente
Modificador	3	Aceite disolvente aromático S-150

15 Tabla 18 Composición de materias primas B

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	21	2,6-di-tert-butil-4-etilfenol
Alcohol furfurílico	50	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos u una acidez de 0.01 mol/L o menos
Compuesto de aldehído	5	Furfural, acetaldehído, polvos de paraformaldehído, benzaldehído y fenilacetaldehído con una cantidad equivalente
Ácido orgánico	0.5	Ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido fenilacético y ácido succínico con una cantidad equivalente

ES 2 927 720 T3

(continuación)

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Diluyente	8	Metanol, etanol, isopropanol, alcohol furfurílico, etilenglicol, tolueno, éter de petróleo
Regulador de pH	0.4	Solución acuosa que tiene 48 % en peso Hidróxido de potasio
Agente de captura de aldehído	0.4	Solución de amoníaco que tiene 25-28 % en peso amoníaco
Agente de acoplamiento	0.4	Silano KH-560
Líquido residual orgánico	8	54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfurílico
Estabilizante térmico	0.3	Fosfito, aceite de soja epoxi, éster epoxi, pentaeritritol, xilitol y manitol con una cantidad equivalente
Aditivos	6	Fructosa

Ejemplo 10

5 En comparación con el ejemplo 6, el ejemplo 10 usó diferentes materias primas A (como se muestra en la tabla 19) y diferentes materias primas B (como se muestra en la tabla 20).

10 Los métodos de preparación de las materias primas A, las materias primas B y una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva en el ejemplo 10 fueron los mismos que los del ejemplo 6.

Tabla 19 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	30	P-cresol
Compuesto de aldehído	43.6	Butiraldehído
Ácido orgánico o sal de ácido orgánico	0.6	Ácido P-tolueno sulfónico
Inhibidor de polimerización	2.5	P-benzoquinona
Disolvente orgánico	18	Isopropanol y metil butanona en una relación en peso de 1:2
Agente de acoplamiento	0.8	Silano KH-560 y silano KH-550 en cualquier proporción
Agente endurecedor	0.5	Butiral de polivinilo
Modificador	4	Aceite disolvente aromático S-150

15

Tabla 20 Composición de materias primas B

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	20.8	O-cresol
Alcohol furfurílico	54.5	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos u una acidez de 0.01 mol/L o menos

ES 2 927 720 T3

(continuación)

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto de aldehído	7	Benzaldehído
Ácido orgánico	0.4	Ácido oxálico
Diluyente	6	Tolueno
Regulador de pH	0.3	Solución acuosa que tiene 48 % en peso hidróxido de sodio
Agente de captura de aldehído	0.5	Solución de amoníaco que tiene 25-28 % en peso amoníaco
Agente de acoplamiento	0.3	Silano KH-550
Líquido residual orgánico	5	54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfurílico
Estabilizante térmico	0.2	Pentaeritritol
Aditivos	5	Jarabe

Ejemplo 11

5 En comparación con el ejemplo 6, el ejemplo 11 usó diferentes materias primas A (como se muestra en la tabla 21) y diferentes materias primas B (como se muestra en la tabla 22).

10 Los métodos de preparación de las materias primas A, las materias primas B y una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva en el ejemplo 11 fueron los mismos que los del ejemplo 6.

Tabla 21 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	40	P-nitrofenol
Compuesto de aldehído	41.8	Metaldehído
Sal de ácido orgánico	0.7	Benzoato de sodio
Inhibidor de polimerización	1	4-tert-butilcatecol
Disolvente orgánico	10	Isopropanol
Agente de acoplamiento	0.9	Silano KH-602
Agente endurecedor	0.6	Poliéter sulfona
Modificador	5	Aceite disolvente aromático S-200

15

Tabla 22 Composición de materias primas B

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	24	P-cresol, m-cresol y o-cresol con una cantidad equivalente
Alcohol furfurílico	60.7	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos u una acidez de 0.01 mol/L o menos

ES 2 927 720 T3

(continuación)

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto de aldehído	5	Furfural
Ácido orgánico	0.8	Ácido cítrico
Diluyente	4	Isopropanol
Regulador de pH	0.4	Solución acuosa que tiene 48 % en peso hidróxido de sodio
Agente de captura de aldehído	0.5	Solución de amoníaco que tiene 26 % en peso amoníaco
Agente de acoplamiento	0.3	Silano KH-602
Líquido residual orgánico	1	54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfurílico
Estabilizante térmico	0.3	Xilitol
Aditivos	3	Fructosa

Ejemplo 12

5 En comparación con el ejemplo 6, el ejemplo 12 usó diferentes materias primas A (como se muestra en la tabla 23) y diferentes materias primas B (como se muestra en la tabla 24).

10 Los métodos de preparación de las materias primas A, las materias primas B y una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva en el ejemplo 12 fueron los mismos que en el ejemplo 6.

Tabla 23 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	45	P-cloro-m-xilenol y p-tert-octilfenol en una relación en peso de 1:3
Compuesto de aldehído	30	Formaldehído y acetaldehído con cantidad equivalente
Ácido orgánico o sal de ácido orgánico	0.8	Ácido fórmico y Acrilato de aluminio en una relación en peso de 1:5
Inhibidor de polimerización	4	P-benzoquinona, 4-tert-butilcatecol en una relación en peso de 1:2
Disolvente orgánico	15.1	Etanol e isopropanol en una relación en peso de 1:5
Agente de acoplamiento	0.9	Silano KH-560 y Silano KH-602 en una relación en peso de 1:35
Agente endurecedor	0.7	Poliéter sulfona y alcohol polivinílico en una relación en peso de 1:4
Modificador	3.5	Aceite disolvente aromático S-200

15 Tabla 24 Composición de materias primas B

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	28	Bisfenol A y 3-metil-5-etilfenol en una relación en peso de 1:2
Alcohol furfurílico	20	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos u una acidez de 0.01 mol/L o menos
Compuesto de aldehído	14.7	Acetaldehído y benzaldehído con cantidad equivalente

ES 2 927 720 T3

(continuación)

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Ácido orgánico	1.2	Ácido acético y ácido fenilacético en una relación en peso de 1:4
Diluyente	15	Isopropanol y tolueno en una relación en peso de 1:3
Regulador de pH	0.7	Solución acuosa que tiene 48 % en peso hidróxido de sodio
Agente de captura de aldehído	0.7	Solución de amoníaco que tiene 25-28 % en peso amoníaco
Agente de acoplamiento	1.1	Silano KH-560
Líquido residual orgánico	10	54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfúrico
Estabilizante térmico	0.6	Aceite de soja epoxi y pentaeritritol en una relación en peso de 1:6
Aditivos	8	Jarabe y fructosa en una relación en peso de 1:4

5 En conclusión, la composición de resina sintética orgánica autocurable se preparó en tres etapas. En las cuales, la resina fenólica termoplástica lineal preparada en la etapa (1) y la resina de furano modificada con fenol preparada en la etapa (2) se mezclaron en una determinada relación en peso en la etapa (3) para obtener la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

10 Etapa 1: Preparación de la resina fenólica termoplástica lineal

La resina fenólica termoplástica lineal se preparó a partir de las materias primas A, y la composición de las materias primas A se muestra en la tabla 25.

Tabla 25 Composición de materias primas A

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales específicos
Compuesto fenólico	15-45	Fenol, p-aminofenol, p-cresol, m-cresol, m-aminofenol, p-nitrofenol, p-cloro-m-xilenol, p-tert-octilfenol y una combinación de los mismos
Compuesto de aldehído	30-60	Formaldehído, acetaldehído, butiraldehído, valeraldehído, tereftalaldehído, trioxano, metaldehído, dimetoximetano, o-clorobenzaldehído y una combinación de los mismos
Ácido orgánico o sal de ácido orgánico	0.2-0.8	Ácido fórmico, ácido acético, ácido p-toluenosulfónico, ácido acrílico, ácido benzoico, ácido propiónico, acetato de zinc, acetato de magnesio, benzoato de sodio, propionato de calcio, Acrilato de aluminio y una combinación de los mismos
Inhibidor de polimerización	1-4	Hidroquinona, p-benzoquinona, 4-tert-butilcatecol, fenotiazina y una combinación de los mismos
Disolvente orgánico	8-28	Metanol, etilenglicol, etanol, acetona, isopropanol, metil butanona y una combinación de los mismos
Agente de acoplamiento	0.3-0.9	Silano KH-560, silano KH-550, silano KH-602 y una combinación de los mismos
Agente endurecedor	0.1-0.7	Butiral de polivinilo, poliéter sulfona, polifeniléneter cetona, alcohol polivinílico y una combinación de los mismos
Modificador	1-5	Aceite disolvente aromático S-200

El procedimiento de producción de la resina fenólica termoplástica lineal se describió como sigue.

ES 2 927 720 T3

(1) Se agregó un compuesto fenólico, un ácido orgánico o una sal de ácido orgánico como catalizador y un inhibidor de polimerización molecular a un reactor de esmalte seguido de agitación y luego se agregó un compuesto de aldehído al reactor de esmalte.

5 (2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y la temperatura se elevó a 85-90 °C en 25-30 min y se mantuvo a 85-90 °C, durante 30-40 min.

(3) La temperatura se elevó aún más a 100-105 °C en 10-20 min y se mantuvo a 100-105 °C, durante 120-150 min.

10 (4) La mezcla se sometió a deshidratación al vacío hasta que se alcanzó el nivel deseado de deshidratación.

(5) Se bajó la temperatura a 70-75 °C y se agregaron al reactor de esmalte un disolvente orgánico, un agente endurecedor y un modificador seguido de agitación durante 60-90 min.

15 (6) Se bajó más la temperatura a 30-35 °C y se agregó un agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 40-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

Etapa 2: Preparación de la resina de furano modificada con fenol

20 La resina de furano modificada con fenol se preparó a partir de las materias primas B, y la composición de las materias primas B se muestra en la tabla 26.

Tabla 26 Composición de materias primas B

Materias primas	Cantidad (% en peso)	Materiales y requisitos específicos
Compuesto fenólico	12-28	Fenol, bisfenol A, p-cresol, m-cresol, o-cresol, 3-metil-4-isopropilfenol, 3-metil-5-etilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-etilfenol y una combinación de los mismos
Alcohol furfurílico	20-70	Alcohol furfurílico que incluye 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfurílico, y tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos u una acidez de 0.01 mol/L o menos
Compuesto de aldehído	5-15	Solución acuosa de formaldehído que tiene 36.5 % en peso formaldehído, furfural, acetaldehído, polvos de paraformaldehído, benzaldehído, fenilacetaldehído, citral y una combinación de los mismos
Ácido orgánico	0.4-1.2	Ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido fenilacético, ácido succínico y una combinación de los mismos
Diluyente	4-16	Metanol, etanol, isopropanol, alcohol furfurílico, etilenglicol, tolueno, éter de petróleo
Regulador de pH	0.3-0.7	Solución acuosa que tiene 48 % en peso hidróxido de sodio e Hidróxido de potasio
Agente de captura de aldehído	0.3-0.7	Solución de amoníaco que tiene 25-28 % en peso amoníaco
Agente de acoplamiento	0.3-1.3	Silano KH-560, Silano KH-550 y Silano KH-602
Líquido residual orgánico	0-10	54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfurílico
Estabilizante térmico	0.2-0.6	Fosfito, aceite de soja epoxi, éster epoxi, pentaeritritol, xilitol, manitol y una combinación de los mismos
Aditivos	3-9	Uno o dos de jarabe y fructosa

25

El procedimiento de producción de la resina de furano modificada con fenol se describió como sigue.

(1) Se agregaron un compuesto fenólico, un compuesto de aldehído y un ácido orgánico como catalizador a un reactor de esmalte seguido de agitación.

30

(2) Se abrió una válvula de vapor para calentar la mezcla y, después de que la temperatura se elevó a 70-75 °C, se agregó la mitad del alcohol furfurílico al reactor de esmalte y la temperatura se mantuvo a 70-75 °C, durante 55- 60 min.

5 (3) La temperatura se elevó a 80-85 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó una cuarta parte de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 80-85 °C, durante 60-90 min.

10 (4) La temperatura se elevó a 95-100 °C en 10-20 minutos, y luego se agregó un regulador de pH al reactor de esmalte, y se agregó una cuarta parte de alcohol furfurílico al reactor de esmalte, y la temperatura se mantuvo a 95 -100 °C, durante 120-150 min.

(5) A 95-100 °C, se agregaron al reactor de esmalte un líquido residual orgánico, un estabilizante térmico y un aditivo, seguido de agitación durante 50-60 min.

15 (6) Se bajó la temperatura a 60-65 °C y se agregó un diluyente al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

20 (7) Se bajó la temperatura a 40-45 °C y se agregó un agente de captura de aldehído al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min.

(8) Se bajó la temperatura a 30-35 °C y se agregó un agente de acoplamiento al reactor de esmalte seguido de agitación durante 30-60 min. La mezcla preparada en este documento se descargó para su uso.

Etapa 3: Preparación de la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva

25 Se agregaron 30 % en peso de la resina fenólica termoplástica lineal preparada en la etapa (1) y 70 % en peso de la resina de furano modificada con fenol preparada en la etapa (2) a un reactor de esmalte seguido de agitación. Luego, la temperatura se elevó a 35-40 °C y se mantuvo a 35-40 °C, durante 60-90 min. La mezcla preparada en este documento se descargó, probó y envasó para obtener la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

Ejemplo 13

35 La composición de resina sintética orgánica autocurable se usó para la fabricación aditiva en presencia de una solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol.

40 En la fabricación aditiva 3D, la solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol era una solución de ácido sulfónico alcohólico que tenía una acidez total del 32 % y un ácido libre del 5 % o menos. La solución de ácido sulfónico alcohólico era el 20 % en peso de la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

45 Durante el procedimiento de impresión 3D, la solución de ácido sulfónico alcohólico se mezcló uniformemente con materiales de arena sin procesar para obtener una mezcla. Se colocó una capa de la mezcla sobre una mesa de impresión y luego se pulverizó con la composición de resina sintética orgánica autocurable mediante un cabezal de impresión piezoeléctrico según un modelo 3D diseñado por un programa informático. Debido a la reacción entre la composición de resina sintética orgánica autocurable y la solución de ácido sulfónico alcohólico aplicada sobre las superficies de los materiales de arena sin procesar, la capa se curó rápidamente a temperatura normal. Luego, se colocó una siguiente capa de la mezcla sobre las capas anteriores, seguido de pulverización de la composición de resina sintética orgánica autocurable y curado. Se repitieron los procedimientos de colocación, pulverización y curado hasta completar una capa superior. Se eliminaron los materiales de arena sin procesar en las áreas no impresas para obtener un producto final impreso en 3D.

50 La composición de resina sintética orgánica autocurable preparada en este documento tenía ventajas de alta resistencia a temperatura normal, excelente resistencia a alta temperatura, alta actividad y buena capacidad de desintegración, por lo que un molde de fundición podría imprimirse mediante fabricación aditiva 3D para fines de fundición, y el molde de fundición impreso en este documento era apropiado para fundir varias piezas de trabajo de metal, lo que facilitó en gran medida la producción de fundición.

Ejemplo 14

60 La composición de resina sintética orgánica autocurable se usó para la fabricación aditiva en presencia de una solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol.

65 En la fabricación aditiva 3D, la solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol era una solución acuosa de ácido sulfónico que tenía una acidez total del 16 % y un ácido libre del 5 % o menos. La solución acuosa de ácido sulfónico era el 60 % en peso de la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

Durante el procedimiento de impresión en 3D, la solución acuosa de ácido sulfónico se mezcló uniformemente con materiales de arena sin procesar para obtener una mezcla. Se colocó una capa de la mezcla sobre una mesa de impresión y luego se pulverizó con la composición de resina sintética orgánica autocurable mediante un cabezal de impresión piezoeléctrico según un modelo 3D diseñado por un programa informático. Debido a la reacción entre la composición de resina sintética orgánica autocurable y la solución acuosa de ácido sulfónico aplicada sobre las superficies de los materiales de arena sin procesar, la capa se curó rápidamente a temperatura normal. Luego, se colocó una siguiente capa de la mezcla sobre las capas anteriores, seguido de la pulverización de la composición de resina sintética orgánica autocurable y el curado. Se repitieron los procedimientos de colocación, pulverización y curado hasta completar una capa superior. Se eliminaron los materiales de arena sin procesar en las áreas no impresas para obtener un producto final impreso en 3D.

Ejemplo 15

La composición de resina sintética orgánica autocurable se usó para la fabricación aditiva en presencia de una solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol.

En la fabricación aditiva 3D, la solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol era una solución acuosa o alcohólica de ácido sulfónico que tenía una acidez total del 16-32 % y un ácido libre del 5 % o menos. La solución acuosa o alcohólica de ácido sulfónico era de 20-60 % en peso de la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.

Durante el procedimiento de impresión 3D, la solución acuosa o alcohólica de ácido sulfónico se mezcló uniformemente con materiales de arena sin procesar para obtener una mezcla. Se colocó una capa de la mezcla sobre una mesa de impresión y luego se pulverizó con la composición de resina sintética orgánica autocurable mediante un cabezal de impresión piezoeléctrico según un modelo 3D diseñado por un programa informático. Debido a la reacción entre la composición de resina sintética orgánica autocurable y la solución acuosa o alcohólica de ácido sulfónico aplicada sobre las superficies de los materiales de arena sin procesar, la capa se curó rápidamente a temperatura normal. Luego, se colocó una siguiente capa de la mezcla sobre las capas anteriores, seguido de la pulverización de la composición de resina sintética orgánica autocurable y el curado. Se repitieron los procedimientos de colocación, pulverización y curado hasta completar una capa superior. Se eliminaron los materiales de arena sin procesar en las áreas no impresas para obtener un producto final impreso en 3D.

Se concluye alguna información a partir de las realizaciones mencionadas anteriormente.

(1) La composición de resina sintética orgánica autocurable tiene una viscosidad de 10-14 mpa.s a 25 °C, lo que cumple con el requisito de fabricación aditiva.

(2) la composición de resina sintética orgánica autocurable tiene una alta resistencia a la tracción a temperatura normal (por encima de 2.0 MPa), mientras que en las mismas condiciones, la resina de furano autocurable tiene una resistencia a la tracción de solo 1.4 MPa a temperatura normal, y el aglutinante de silicato de sodio autocurable y la resina fenólica básica autocurable comparten una resistencia a la tracción de solo 1.2 MPa a temperatura normal.

(3) La composición de resina sintética orgánica autocurable tiene una excelente resistencia a altas temperaturas, ya que tiene una resistencia a la tracción de más de 1.2 MPa a 1000 °C, mientras que en las mismas condiciones, la resina de furano autocurable tiene una resistencia a la tracción de sólo 0.15 MPa a 1000 °C.

(4) La composición de resina sintética orgánica autocurable tiene alta actividad, ya que reacciona rápidamente con una solución acuosa o alcohólica de ácido sulfónico que tiene una acidez total de 16-32 % y un ácido libre de 5 % o menos. Durante la reacción, tiene una vida útil en el intervalo de 0.5-2 min a una temperatura de arena de 25 °C. Mientras que en las mismas condiciones, la resina de furano autocurable y el aglutinante de silicato de sodio autocurable reaccionan cada uno con la solución acuosa o alcohólica de ácido sulfónico que tiene una acidez total de 16-32 % y un ácido libre de 5 % o menos. Durante la reacción, la resina de furano autocurable tiene una vida útil en el intervalo de 3-7 min, y el aglutinante de silicato de sodio autocurable tiene una vida útil en el intervalo de 5-15 min.

(5) La composición de resina sintética orgánica autocurable tiene una resistencia a la tracción residual de 0.2 MPa o menos a 1000 °C. En las mismas condiciones, el aglutinante de silicato de sodio autocurable tiene una resistencia a la tracción residual de aproximadamente 0.5 MPa a 1000 °C. El contraste demuestra que la composición de resina sintética orgánica autocurable tiene una excelente capacidad de desintegración, lo que resulta en un procedimiento de limpieza de arena fácil en la última etapa de la producción de fundición.

(6) Un líquido residual orgánico que se genera durante la impresión de inyección de tinta 3D en la fundición se vuelve a aplicar al sistema de resina, lo que reduce el coste de producción y uso de la resina y reduce la contaminación del medio ambiente.

(7) El jarabe y la fructosa, como materiales ecológicos, se introducen en la composición de resina sintética orgánica autocurable para reemplazar parcialmente el alcohol furfurílico en las materias primas, lo que facilita la protección del medio ambiente.

- 5 (8) La composición de resina sintética orgánica autocurable es estable y, después de un almacenamiento a largo plazo, no hay formación de cristales ni cambios en el rendimiento y los índices.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva, que comprende de 30-75 % en peso de una resina fenólica termoplástica lineal y de 25-70 % en peso de una resina de furano modificada con fenol.
- 10 2. La composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 1, caracterizada porque la resina fenólica termoplástica lineal se prepara a partir de materias primas A mediante reacción de polimerización por adición, y las materias primas A comprenden 15-45 % en peso de un compuesto fenólico, 30-60 % en peso de un compuesto de aldehído, 0.2-0.8 % en peso de un ácido orgánico o una sal de ácido orgánico como catalizador, y un auxiliar A; el auxiliar A comprende 1-4 % en peso de un inhibidor de polimerización, 8-28 % en peso de un disolvente orgánico, 0.3-0.9 % en peso de un agente de acoplamiento, 0.1-0.7 % en peso de un agente endurecedor y 1- 5 % en peso de un modificador, en las que todos los porcentajes en peso se basan en el peso total de las materias primas A.
- 15 3. La composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 2, caracterizada porque el compuesto aldehído se selecciona del grupo que consiste en formaldehído y un aldehído líquido que contiene dos o más átomos de carbono; y el aldehído líquido se selecciona del grupo que consiste en acetaldehído, butiraldehído, valeraldehído, tereftalaldehído, trioxano, metaldehído, dimetoximetano, o-clorobenzaldehído y una combinación de los mismos.
- 20 4. La composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 2, caracterizada porque el inhibidor de la polimerización es molecular, y se selecciona del grupo que consiste en hidroquinona, p-benzoquinona, 4-tert-butilcatecol, fenotiazina y una combinación de los mismos.
- 25 5. La composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 2, caracterizada porque el agente de acoplamiento es silano que se selecciona del grupo que consiste en silano KH-560, silano KH-550, silano KH-602 y una combinación de los mismos.
- 30 6. La composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 2, caracterizada porque el modificador es un aceite disolvente aromático, el cual se selecciona del grupo que consiste en un aceite disolvente aromático S-100, un aceite disolvente aromático S-150, un aceite disolvente aromático S-200 y una combinación de los mismos.
- 35 7. La composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 1, caracterizada porque la resina de furano modificada con fenol se prepara a partir de materias primas B mediante una reacción de polimerización por adición, y las materias primas B comprenden 12-28 % en peso de un compuesto fenólico, 20-70 % en peso de alcohol furfúrico, 5-15 % en peso de un compuesto de aldehído, 0.4-1.2 % en peso de un ácido orgánico como catalizador y un auxiliar B; y el auxiliar B comprende 4-16 % en peso de un diluyente, 0.3-0.7 % en peso de un regulador de pH, 0.3-0.7 % en peso de un agente de captura de aldehído, 0.3-1.3 % en peso de un agente de acoplamiento, 0 -10 % en peso de un líquido residual orgánico, 0.2-0.6 % en peso de un estabilizante térmico y 3-9 % en peso de un aditivo, en las que todos los porcentajes en peso se basan en el peso total de las materias primas B .
- 40 8. La composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 7, caracterizada porque el compuesto fenólico es fenol, bisfenol A, un fenol sustituido con monoalquilo o dialquilo; el fenol sustituido con monoalquilo o dialquilo se selecciona del grupo que consiste en p-cresol, m-cresol, o-cresol, 3-metil-4-isopropilfenol, 3-metil-5-etilfenol, 2,6-di-tert -butil-4-etilfenol y una combinación de los mismos.
- 45 9. La composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 7, caracterizada porque el alcohol furfúrico comprende 0.7 % o menos en peso de aldehído residual, 0.3 % o menos en peso de agua y 98 % o más en peso de alcohol furfúrico; y el alcohol furfúrico tiene un punto de enturbiamiento de 10 °C o menos y una acidez de 0.01 mol/L o menos.
- 50 10. La composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 7, caracterizada porque el compuesto aldehído se selecciona del grupo que consiste en una solución acuosa de formaldehído que tiene 36.5 % en peso de formaldehído, furfural, acetaldehído, polvos de paraformaldehído, benzaldehído, fenilacetaldehído, citral y una combinación de los mismos; el regulador de pH es una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino que tiene 48 % en peso de hidróxido de metal alcalino, y el hidróxido de metal alcalino es uno o dos de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; el agente de captura de aldehído es una solución de amoníaco que tiene 25-28 % en peso de amoníaco.
- 55 60 11. La composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 7, caracterizada porque el líquido residual orgánico se produce mediante la limpieza de un cabezal de impresión de una impresora de inyección de tinta 3D durante la impresión de inyección de tinta 3D en fundición, y el líquido residual orgánico comprende el 54 % en peso de etilenglicol, 36 % en peso de etanol, 2 % en peso de resina de furano y 8 % en peso de alcohol furfúrico.
- 65

12. La composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 7, caracterizada porque el aditivo se introduce para mejorar el rendimiento ambiental de la resina de furano modificada con fenol y reducir el coste en la producción y uso de la resina, y el aditivo es uno o dos de jarabe y fructosa.
- 5 13. Uso de la composición de resina sintética orgánica autocurable de cualquiera de las reivindicaciones 1-12 en fabricación aditiva, caracterizado porque la composición de resina sintética orgánica autocurable se usa para la fabricación aditiva en presencia de una solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol.
- 10 14. El uso de la composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 13, caracterizada porque la solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol es una solución acuosa o alcohólica de ácido sulfónico que tiene una acidez total de 16-32 % y un ácido libre de 5 % o menos; la solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol es de 20-60 % en peso de la composición de resina sintética orgánica autocurable para la fabricación aditiva.
- 15 15. El uso de la composición de resina sintética orgánica autocurable según la reivindicación 13, caracterizado porque la solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol se mezcla uniformemente con materiales de arena sin procesar para obtener una mezcla; una capa de la mezcla se coloca sobre una mesa de impresión; la composición de resina sintética orgánica autocurable se pulveriza sobre la capa mediante un cabezal de impresión piezoeléctrico según un modelo 3D diseñado por un programa informático, en el que la capa se cura rápidamente a temperatura normal debido a la reacción entre la composición de resina sintética orgánica autocurable y solución ácida hidrosoluble o soluble en alcohol aplicada sobre las superficies de los materiales de arena sin procesar; se coloca una capa siguiente de la mezcla sobre las capas anteriores, seguido de la pulverización de la composición de resina sintética orgánica autocurable y el curado; se repiten los procedimientos de colocación, pulverización y curado hasta completar una capa superior; y los materiales de arena sin procesar en áreas no impresas se eliminan para obtener un producto final impreso en 3D.
- 20