



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 349 429**

51 Int. Cl.:
B24D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06719619 .6**

96 Fecha de presentación : **27.01.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1868770**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.12.2007**

54

Título: **Método de formación de un artículo abrasivo estructurado.**

30

Prioridad: **14.04.2005 US 671128 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.01.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.01.2011

73

Titular/es: **SAINT-GOBAIN ABRASIVES, Inc.**
1 New Bond Street Box No. 15138
Worcester, Massachusetts 01615-0138, US

72

Inventor/es: **You, Xiaorong;**
Gaeta, Anthony C. y
Rice, William C.

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 349 429 T3

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

MÉTODO DE FORMACIÓN DE UN ARTÍCULO ABRASIVO ESTRUCTURADO**DESCRIPCIÓN**CAMPO TECNICO

5 Esta descripción se refiere en general a un método para formación de artículos abrasivos estructurados. Un ejemplo de un método de este tipo se describe en US 5.863.306, en donde un respaldo se recubre con una formulación de aglomerante que comprende una carga, curado
10 parcial de la formulación de aglomerante, v.g. por exposición de la formulación de aglomerante a radiación actínica, y formación de un modelo en la formulación de aglomerante parcialmente curada.

Técnica anterior

15 Los artículos abrasivos, tales como abrasivos recubiertos y abrasivos aglomerados, se utilizan en diversas industrias para mecanizado de piezas de trabajo, por ejemplo por esmerilado, rectificación, o pulimentación. El mecanizado utilizando artículos abrasivos abarca un
20 extenso campo industrial desde las industrias de óptica, las industrias de reparación de pintura de automóviles, hasta las industrias de fabricación metálicas. En cada uno de estos ejemplos, las instalaciones de fabricación utilizan abrasivos para eliminar material masivo o afectar a las características de superficie de los productos.

25 Las características de superficie incluyen brillo, textura y uniformidad. Por ejemplo, los fabricantes de componentes metálicos utilizan artículos abrasivos para afinar y pulimentar superficies, y en muchos casos desean
30 una superficie uniformemente lisa. Análogamente, los fabricantes de instrumentos ópticos desean artículos abra-

sivos que produzcan superficies exentas de defectos para prevenir la difracción y dispersión de la luz.

Los fabricantes desean también artículos abrasivos que tengan una tasa elevada de eliminación de material para ciertas aplicaciones. Sin embargo, a menudo existe un compromiso entre tasa de eliminación y calidad de la superficie. Los artículos abrasivos de grano más fino producen típicamente superficies más lisas, pero tienen tasas de eliminación de material menores. Las tasas de eliminación de material menores conducen a una producción más lenta y coste incrementado.

Particularmente en el contexto de los artículos abrasivos recubiertos, las manufacturas de artículos abrasivos han introducido estructuras de superficie para mejorar la tasa de eliminación de material, al tiempo que mantienen la calidad de la superficie. Los artículos abrasivos recubiertos que tienen estructuras o modelos de superficie de capas abrasivas elevadas, denominados a menudo abrasivos técnicos o estructurados, exhiben típicamente una vida útil mejorada.

Sin embargo, las técnicas típicas para formación de artículos abrasivos estructurados son poco fiables y adolecen de limitaciones de eficiencia. Un proceso típico para formación de un artículo abrasivo estructurado incluye recubrir un respaldo con un aglomerante viscoso, recubrir el aglomerante viscoso con un polvo funcional, y estampar o apisonar los modelos de estructura en el aglomerante viscoso. El polvo funcional impide que el aglomerante se pegue a las herramientas de modelado. El aglomerante se cura subsiguientemente.

El recubrimiento imperfecto del aglomerante viscoso con polvo funcional conduce al pegado del aglomerante en

las herramientas de modelado. El pegado del aglomerante produce estructuras deficientes, conduciendo a una eficiencia baja del producto y a producto desechado.

La selección de aglomerantes apropiados para las técnicas de formación de abrasivos estructurados típicas está limitada por el proceso. Los aglomerantes típicos incluyen una carga elevada de materiales de carga tradicionales que aumentan la viscosidad del aglomerante. Tales materiales de carga tradicionales afectan a las características mecánicas del aglomerante. Por ejemplo, una carga elevada de materiales de carga tradicionales puede afectar desfavorablemente a la resistencia a la tracción, en el módulo de tracción, y las características de elongación o la rotura del aglomerante. Las características mecánicas deficientes del aglomerante conducen a pérdida de granos abrasivos, que conduce a rayado y opalinidad de las superficies así como a la reducción de la vida del artículo abrasivo.

La pérdida de granos degrada también la eficiencia de los artículos abrasivos, conduciendo a reemplazamiento frecuente. El reemplazamiento frecuente de los artículos abrasivos es costoso para los fabricantes. Por esta razón, serían deseables artículos abrasivos y métodos para fabricación de artículos abrasivos mejorados.

25 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención describe un método de formación de un artículo abrasivo mejorado que incluye recubrir un respaldo con una formulación de aglomerante, curar parcialmente la formulación de aglomerante y formar un modelo en la formulación del aglomerante parcialmente curada, de acuerdo con la reivindicación 1.

Realizaciones adicionales preferidas se describen en las reivindicaciones dependientes adjuntas.

Breve Descripción de los Dibujos

La presente descripción puede comprenderse mejor, y sus numerosas características y ventajas hacerse evidentes para los expertos en la técnica por referencia a los dibujos que se acompañan.

FIG. 1 incluye una ilustración de un artículo abrasivo ilustrativo.

FIG. 2 incluye una ilustración de un aparato ejemplar para fabricación de artículos abrasivos estructurados.

MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN

El método de formación de un artículo abrasivo, tal como un artículo abrasivo estructurado, incluye recubrir un respaldo con una formulación de aglomerante, curar parcialmente la formulación de aglomerante y formar un modelo en la formulación de aglomerante parcialmente curada. La formulación de aglomerante puede incorporarse en un lodo abrasivo que incluye la formulación de aglomerante y granos abrasivos. El lodo puede aplicarse al recubrimiento. En una realización ilustrativa, la formulación de aglomerante se cura parcialmente hasta un Índice de Viscosidad de al menos aproximadamente 1,1. El método puede incluir adicionalmente curado total de la solución aglomerante modelada y parcialmente curada. En una realización ilustrativa, la formulación de aglomerante está formada por una formulación de aglomerante de nanocomposición.

Los abrasivos técnicos o estructurados incluyen generalmente un modelo de estructuras abrasivas dispuestas sobre un respaldo o soporte. Abrasivos estructurados

ilustrativos se describen en la Patente US 6.293.980. Una realización ilustrativa de un abrasivo técnico o estructurado se ilustra en FIG. 1. El abrasivo estructurado incluye un respaldo 102 y una capa 104 que incluye granos
5 abrasivos. Generalmente, la capa 104 está modelada para tener estructura superficial 106.

El respaldo 102 puede ser flexible o rígido. El respaldo 102 puede estar hecho de cualquier número de diversos materiales que incluyen los utilizados
10 convencionalmente como respaldos en la fabricación de abrasivos recubiertos. Un respaldo flexible ilustrativo incluye una película de polímero (por ejemplo, una película imprimada), tal como película de poliolefina (v.g., polipropileno con inclusión de polipropileno biaxialmente
15 orientado), película poliéster (v.g. poli(tereftalato de etileno)), película de poliamida, o película de éster de celulosa; lámina delgada metalizada; malla; espuma (v.g., material de esponja natural o espuma de poliuretano); tela (v.g., tela hecha de fibras o hilos que comprenden poliéster, nailon, seda, algodón, poli-
20 algodón o rayón); papel; papel vulcanizado; caucho vulcanizado; fibra vulcanizada; materiales no tejidos; una combinación de los mismos o una versión tratada de los mismos. Los respaldos de tela pueden ser tejidos o unidos por costura. En ejemplos particulares, el respaldo se selecciona del grupo
25 constituido por papel, película de polímero, tela, algodón, poli-algodón, rayón, poliéster, poli-nailon, caucho vulcanizado, fibra vulcanizada, lámina delgada metálica y una combinación de los mismos. En otros ejemplos, el respaldo incluye película de polipropileno, o
30 película de poli(tereftalato de etileno) (PET).

El respaldo 102 puede tener opcionalmente al menos un saturante, una capa de "precola" o una capa de "postcola". El propósito de estas capas es típicamente sellar el respaldo o proteger el hilo o las fibras del respaldo.

5 Si el respaldo 102 es un material de tela, al menos una de estas capas se utiliza típicamente. La adición de la capa de precola o la capa de postcola puede dar adicionalmente como resultado una superficie "más lisa" en el lado anterior o el lado posterior del respaldo 102. Pueden utilizarse también otras capas opcionales conocidas en la técnica (por ejemplo una capa de unión; véase la Patente U.S. No. 5.700.302 (Stoetzel et al.)).

10

Puede incluirse en el material de tratamiento de tela un material antiestático. La adición de un material antiestático puede reducir la tendencia del artículo abrasivo recubierto a acumular electricidad estática cuando se lija madera o materiales semejantes a madera. Detalles adicionales concernientes a respaldos antiestáticos y tratamientos de respaldo pueden encontrarse, por ejemplo, en las Patentes U.S. Núms. 5.108.463 (Buchanan et al.); 5.137.542 (Buchanan et al.); 5.328.716 (Buchanan); y 5.560.753 (Buchanan et al.).

15

20

El respaldo 102 puede ser un termoplástico fibroso reforzado tal como se describe, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 5.417.726 (Stout et al.), o una cinta sin fin sin empalme, como se describe, por ejemplo en la Patente U.S. No. 5.573.619 (Benedict et al.). Análogamente, el respaldo 102 puede ser un sustrato polímero que tenga vástagos de enganche que sobresalgan del mismo tal como se describe, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 5.505.747 (Chesley et al.). Análogamente, el respaldo

25

30

puede ser una tela de lazo tal como la descrita, por ejemplo en la Patente U.S. No. 5.565.011 (Follet et al.).

En algunos ejemplos, se incorpora un adhesivo sensible a la presión en la cara posterior del respaldo del artículo abrasivo recubierto de tal modo que el artículo abrasivo recubierto resultante puede fijarse a un forro. Un adhesivo ilustrativo sensible a la presión incluye crepé de látex, colofonia, polímeros o copolímeros acrílicos que incluyen éster poliacrilato (v.g. poli(acrilato de butilo)), vinil-éster (v.g., poli(vinil-n-butil-éter)), adhesivo alquílico, adhesivo de caucho (v.g. caucho natural, caucho sintético o caucho clorado), o una mezcla de los mismos.

Un respaldo rígido ilustrativo incluye placas metálicas, placas cerámicas, o análogas. Otro ejemplo de un respaldo rígido adecuado se describe, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 5.417.726 (Stout et al.).

La capa 104 puede estar formada como uno o más recubrimientos. Por ejemplo, la capa 104 puede incluir un recubrimiento de marca y opcionalmente un recubrimiento de cola. La capa 104 incluye por regla general granos abrasivos y un aglomerante. En una realización ilustrativa, los granos abrasivos se mezclan con la formulación del aglomerante para formar un lodo abrasivo. Alternativamente, los granos abrasivos se aplican sobre la formulación del aglomerante después que la formulación del aglomerante se ha aplicado en forma de capa sobre el respaldo 102. Opcionalmente, un polvo funcional puede aplicarse sobre la capa 104 para evitar que la capa 104 se pegue a la herramienta de modelado. Alternativamente, pueden formarse modelos en la capa 104 en ausencia del polvo funcional.

El aglomerante de la capa de marca o la capa de cola puede estar formado por un solo polímero o una mezcla de polímeros. Por ejemplo, el aglomerante puede formarse a partir de un polímero epoxi, polímero acrílico o una combinación de los mismos. Adicionalmente, el aglomerante puede incluir cargas, tales como carga nanométrico o una combinación de carga nanométrico y carga de tamaño micrométrico. En una realización particular, el aglomerante es un aglomerante coloidal, en el cual la formulación que se cura para formar el aglomerante es una suspensión coloidal que incluye carga particulada. Alternativa o adicionalmente, el aglomerante puede ser un aglomerante de nanocomposición que incluye carga particulada submicrométrica.

El artículo abrasivo estructurado 100 puede incluir opcionalmente recubrimientos flexible y de respaldo (no representados). Estos recubrimientos pueden funcionar como se ha descrito arriba y pueden estar formados por composiciones aglomerantes.

El aglomerante incluye generalmente una matriz de polímero, que une los granos abrasivos al respaldo o la capa flexible, si está presente. Típicamente, el aglomerante está formado por una formulación de aglomerante curada. En una realización ilustrativa, la formulación de aglomerante incluye un componente polímero y una fase dispersa.

La formulación de aglomerante puede incluir uno o más constituyentes de la reacción o constituyentes de polímeros para la preparación de un polímero. Un constituyente de polímero puede incluir una molécula monómera, una molécula polímera o una combinación de las mismas. La formulación de aglomerante puede comprender adicionalmen-

te componentes seleccionados del grupo constituido por disolventes, plastificantes, agentes de transferencia de cadena, catalizadores, estabilizadores, dispersantes, agentes de curado, mediadores de reacción y agentes para
5 influir en la fluidez de la dispersión.

Los constituyentes polímeros pueden formar materiales termoplásticos o termoendurecibles. A modo de ejemplo, los constituyentes polímeros pueden incluir monómeros y resinas para la formulación de poliuretano,
10 poliurea, epoxi polimerizado, poliéster, poliimida, polisiloxanos (siliconas), materiales alquídicos polimerizados, caucho estireno-butadieno, caucho acrilonitrilobutadieno, polibutadieno, o, en general, resinas reactivas para la producción de polímeros termoendurecibles.
15 Otro ejemplo incluye un acrilato o un constituyente polímero de metacrilato. Los constituyentes de polímero precursores son material orgánico típicamente curable (v.g. un monómero de polímero o material capaz de polimerizarse o reticularse después de exposición al calor u otras
20 fuente de energía, tales como haces electrónicos, luz ultravioleta, luz visible, etc., o con el tiempo después de la adición de un catalizador químico, humedad, u otro agente que haga que el polímero se cure o se polimerice). Un ejemplo de constituyente precursor del polímero inclu-
25 ye un constituyente reactivo para la formación de un polímero amínico o un polímero aminoplástico, tal como polímero urea-formaldehído alquilado, polímero melamina-formaldehído, y polímero benzoguanamina-formaldehído alquilado; polímero de acrilato con inclusión de polímero
30 de acrilato y metacrilato, acrilato de alquilo, epoxi acrilado, uretano acrilado, poliéster acrilado, poliéter acrilado, vinil-éter, aceite acrilado, o silicona acrila-

da; polímero alquídico tal como polímero alquídico de uretano; polímero de poliéster, polímero de uretano reactivo, polímero fenólico tal como resol y polímero de novolaca; polímero fenólico/látex; polímero epoxi tal como
5 polímero de epoxi-bisfenol; isocianato; isocianurato; polímero de polisiloxano con inclusión de polímero de alquilalcoxisilano; o polímero vinílico reactivo. La formulación de aglomerante puede incluir un monómero, un oligómero, un polímero, o una combinación de los mismos.
10 En una realización particular, la formulación de aglomerante incluye monómeros de al menos dos tipos de polímeros que, una vez curados, pueden reticularse. Por ejemplo, la formulación de aglomerante puede incluir constituyentes epoxis y constituyentes acrílicos que, una
15 vez curados, forman un polímero epoxi/acrílico.

En una realización ilustrativa, los componentes del polímero incluyen precursores polimerizables aniónica y catiónicamente. Por ejemplo, la formulación de aglomerante
20 te puede incluir al menos un componente catiónicamente curable, v.g., al menos un componente de éter cíclico, componente de lactona cíclica, componente cíclico de acetal, componente cíclico de tioéter, componente de espiroortoéster, componente epoxifuncional, o componente oxetano-funcional. Típicamente, la formulación de aglomerante
25 incluye al menos un componente seleccionado del grupo constituido por un componente epoxi-funcional y un componente oxetano-funcional. La formulación de aglomerante puede incluir, con relación al peso total de la formulación de aglomerante,
30 al menos aproximadamente 10% en peso de un componente curable catiónicamente, por ejemplo, al menos aproximadamente 20% en peso, típicamente al menos

aproximadamente 40% en peso, o al menos aproximadamente 50% en peso. Generalmente, la formulación de aglomerante incluye, con relación al peso total de la formulación de aglomerante, no más de aproximadamente 95% en peso de componentes curables catiónicamente, por ejemplo, no más de aproximadamente 90% en peso, no más de aproximadamente 80% en peso, o no más de aproximadamente 70% en peso.

La formulación de aglomerante puede incluir al menos un componente epoxi-funcional, v.g., un componente epoxi-funcional aromático ("epoxi aromático") o un componente epoxi-funcional alifático ("epoxi alifático"). Los componentes epoxi-funcionales son componentes que comprenden uno o más grupos epoxi, es decir, una o más estructuras de anillo de tres miembros (oxiranos).

Los componentes epoxis aromáticos incluyen uno o más grupos epoxi y uno o más anillos aromáticos. La formulación de aglomerante puede incluir uno o más componentes epoxi aromáticos. Un ejemplo de un componente epoxi aromático incluye un epoxi aromático derivado de un polifenol, v.g., de bisfenoles, tales como bisfenol A (4,4'-isopropilideno-bifenol), bisfenol F (bis[4-hidroxifenil)metano), bisfenol S (4,4'-sulfonildifenol), 4,4'-ciclohexilideno-bisfenol, 4,4'-bifenol, o 4,4'-(9-fluorenilideno)difenol. El bisfenol puede estar alcoxilado (v.g., etoxilado o propoxilado) o halogenado (v.g., bromado). Ejemplos de compuestos epoxis de bisfenol incluyen bisfenol-diglicidil-éteres, tales como diglicidil-éter de bisfenol A o bisfenol F.

Un ejemplo adicional de un compuesto epoxi aromático incluye trifenilolmetano-triglicidil-éter, 1,1,1-tris(p-hidroxifenil)-etano-triglicidil-éter, o un epoxi aromático derivado de un monofenol, v.g., de resorcinol (por

ejemplo, resorcin-diglicidil-éter) o hidroquinona (por ejemplo, hidroquinona-diglicidil-éter). Otro ejemplo es nonilfenil-glicidil-éter.

Adicionalmente, un ejemplo de un epoxi aromático incluye epoxi-novolaca, por ejemplo, fenol-epoxi-novolaca y cresol-epoxi-novolaca. Un ejemplo comercial de una cresol-epoxi-novolaca incluye, por ejemplo, EPICLON N-660, N-665, N-667, N-670, N-673, N-680, N-690 o N-695, fabricadas por Dainippon Ink and Chemicals, Inc. Un ejemplo de una fenol-epoxi-novolaca incluye, por ejemplo, EPICLON N-740, N-770, N-775, o N-865, fabricadas por Dainippon Ink and Chemicals Inc.

La fracción aglomerante puede contener, con relación al peso total de la formulación de aglomerante, al menos 10% en peso de uno o más compuestos epoxis aromáticos.

Los componentes epoxi alifáticos tienen uno o más grupos epoxi y están exentos de anillos aromáticos. La formulación de aglomerante puede incluir uno o más compuestos epoxis alifáticos. Un ejemplo de un compuesto epoxi alifático incluye glicidiléter de C2-C30 alquilo; 1,2-epoxi de C3-C30 alquilo; mono- o multi-glicidil-éter de un alcohol o poliol alifático tal como 1,4-butanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-dimetanol, dibromo-neopentil-glicol, trimetilol-propano, óxido de politetra metileno, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, glicerol, y alcoholes alifáticos alcoxilados; o polioles.

El compuesto epoxi alifático puede incluir una o más estructuras de anillos cicloalifáticos. Por ejemplo, el compuesto epoxi alifático puede tener una o más estructuras de óxido de ciclohexeno, por ejemplo, dos estructuras de óxido de ciclohexeno. Un ejemplo de un compuesto epoxi alifático que comprende una estructura de anillo incluye

diglicidil-éter hidrogenado de bisfenol A, diglicidil-éter hidrogenado de bisfenol F, diglicidil-éter hidrogenado de bisfenol S, diglicidil-éter de bis(4-hidroxiciclohexil)-metano, diglicidil-éter de 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo, hexanodioato de di(3,4-epoxiciclohexilmetilo), hexanodioato de di(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo), etilenobis(3,4-epoxiciclohexanocarboxilato), etanodioldi(3,4-epoxiciclohexilmetil)éter, o 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-1,3-dioxano. Un ejemplo de un compuesto epoxi alifático se ilustra también en la Patente U.S. 6.410.127.

La formulación de aglomerante incluye, con relación al peso total de la formulación de aglomerante, al menos aproximadamente 5% en peso de uno o más compuestos epoxis alifáticos, por ejemplo, al menos aproximadamente 10% en peso o al menos aproximadamente 20% en peso del compuesto epoxi alifático. Generalmente, la formulación de aglomerante incluye, con relación al peso total de la formulación de aglomerante, no más de aproximadamente 70% en peso del compuesto epoxi alifático, por ejemplo no más de aproximadamente 50% en peso, no más de aproximadamente 40% en peso.

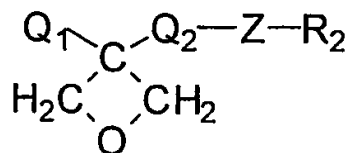
Típicamente, la formulación de aglomerante incluye uno o más mono- o poli-glicidiléteres de alcoholes alifáticos, polioles alifáticos, poliesterpolioles o polieterpolioles. Un ejemplo de un componente de este tipo incluye 1,4-butanodioldiglicidiléter, glicidiléter de polioxietilen- o polioxipropilen-glicol o triol de peso mo-

lecular comprendido entre aproximadamente 200 y aproximadamente 10.000; glicidiléter de politetrametilen-glicol o copolímeros aleatorios o de bloques poli(oxietileno-oxibutileno). Un ejemplo de glicidiléter disponible comercialmente incluye un glicidiléter polifuncional, tal como Heloxy 48, Heloxy 67, Heloxy 68, Heloxy 107, y Grilonit F713; o glicidiléteres monofuncionales, tales como Heloxy 71, Heloxy 505, Heloxy 7, Heloxy 8, y Heloxy 61 (vendidos por Resolution Performances, www.resins.com).

La formulación de aglomerante puede contener aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 40% en peso, de modo más general aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 20% en peso de mono- o poli-glicidil-éter de un alcohol alifático, polioles alifáticos, poliesterpoliol o polieterpoliol.

La formulación de aglomerante puede incluir uno o más componentes con funcionalidad oxetano ("oxetanos"). Los oxetanos son componentes que tienen uno o más grupos oxetano, es decir, una o más estructuras de anillo de 4 miembros que incluyen 1 miembro oxígeno y 3 miembros carbono.

Ejemplos de oxetanos incluyen componentes representados por la fórmula siguiente:



25

en donde

Q1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono (tales como un grupo metilo, etilo, propilo, o butilo), un grupo

fluoroalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alilo, un grupo arilo, un grupo furilo o un grupo tienilo.

Q2 representa un grupo alquileno que tiene 1 a 6
5 átomos de carbono (tal como un grupo metileno, etileno, propileno o butileno), o un grupo alquileno que contiene un enlace éter, por ejemplo, un grupo oxialquileno, tal como un grupo oxietileno, oxipropileno, u oxibutileno.

Z representa un átomo de oxígeno o un átomo de azu-
10 fre; y

R2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono (v.g. un grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, o grupo butilo), un grupo alquenilo que tiene 2 a 6 átomos de carbono (v.g., un
15 grupo 1-propenilo, grupo 2-propenilo, grupo 2-metil-1-propenilo, grupo 2-metil-2-propenilo, grupo 1-butenilo, grupo 2-butenilo, o grupo 3-butenilo), un grupo arilo que tiene 6-18 átomos de carbono (v.g., un grupo fenilo, grupo naftilo, grupo antranilo, o grupo fenantrilo), un gru-
20 po aralquilo sustituido o insustituido que tiene 7-18 átomos de carbono (v.g. un grupo bencilo, grupo fluorobencilo, grupo metoxibencilo, grupo fenetilo, grupo estirilo, grupo cinamilo, grupo etoxibencilo), un grupo ariloxialquilo (v.g., un grupo fenoximetilo o grupo fenoxietilo), un grupo alquilcarbonilo que tiene 2-6 átomos
25 de carbono (v.g., un grupo etilcarbonilo, grupo propilcarbonilo o grupo butilcarbonilo), un grupo alcoxycarbonilo que tiene 2-6 átomos de carbono (v.g., un grupo etoxycarbonilo, grupo propoxycarbonilo, o grupo butoxycarbonilo), un grupo N-alquilcarbamoilo que tiene 2-6
30 átomos de carbono (v.g., un grupo etilcarbamoilo, grupo propilcarbamoilo, grupo butilcarbamoilo, o grupo pentil-

carbamoilo), o un grupo poliéter que tiene 2-1000 átomos de carbono. Un oxetano particularmente útil incluye 3-etil-3-(2-etilhexiloximetil)oxetano.

Además de o en lugar de uno o más componentes curables catiónicamente, la formulación de aglomerante puede incluir uno o más componentes curables por radicales libres, v.g., uno o más componentes polimerizables por radicales libres que tienen uno o más grupos etilénicamente insaturados, tales como componentes funcionales (met)acrilato (es decir, acrilato o metacrilato).

Un ejemplo de un componente etilénicamente insaturado monofuncional incluye acrilamida, N,N-dimetilacrilamida, (met)acriloilmorfolina, (met)acrilato de 7-amino-3,7-dimetiloctilo, isobutoximetil(met)acrilamida, (met)acrilato de isoborniloxietilo, metacrilato de isobornilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de etildietilenglicol, t-octil(met)acrilamida, diacetona(met)acrilamida, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de dicitlopentadieno, (met)acrilato de dicitlopenteniloxietilo, (met)acrilato de dicitlopentenilo, (met)acrilato de N,N-dimetil(met)acrilamidata-traclorofenilo, (met)acrilato de 2-tetraclorofenoxietilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de tetrabromofenilo, (met)acrilato de 2-tetrabromofenoxietilo, (met)acrilato de 2-triclorofenoxietilo, (met)acrilato de tribromofenilo, (met)acrilato de 2-tribromofenoxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, vinilcaprolactama, N-vinilpirrolidona, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de butoxietilo, (met)acrilato de pentaclorofenilo, (met)acrilato de pentabromofenilo, mo-

no(met)acrilato de polietilen-glicol, mono(met)acrilato de polipropilen-glicol, (met)acrilato de bornilo, (met)acrilato de metiltriетен-diglicol, o una combinación de los mismos.

5 Un ejemplo del componente etilénicamente insaturado polifuncional incluye di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dicitlopentenilo, diacrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de triciclodecanodiil-dimetileno, 10 tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropano propoxilado, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de neopentil-glicol, aducto de ácido(met)acrílico de bisfenol A diglicidil-éter ambiterminal, 15 di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato polietilenglicol, derivados de pentaeritritol con funcionalidad (met)acrilato (v.g., tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, 20 hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, o tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado, di(met)acrilato de bisfenol A propoxilado, di(met)acrilato de bisfenol A 25 hidrogenado y etoxilado, di(met)acrilato de bisfenol A hidrogenado y propoxilado modificado, di(met)acrilato de bisfenol F etoxilado, o una combinación de los mismos.

La formulación de aglomerante puede comprender uno o más componentes que tienen al menos tres grupos 30 (met)acrilato, por ejemplo 3 a 6 grupos (met)acrilato o 5 a 6 grupos (met)acrilato.

La formulación de aglomerante puede incluir, con relación al peso total de la formulación de aglomerante, al menos aproximadamente 3% en peso de uno o más componentes polimerizables por radicales libres, por ejemplo, al me-
5 nos aproximadamente 5% en peso o al menos aproximadamente 9% en peso. Generalmente, la formulación de aglomerante incluye no más de aproximadamente 50% en peso de componentes polimerizables por radicales libres, por ejemplo, no más de aproximadamente 35% en peso, no más de aproxi-
10 madamente 25% en peso, no más de aproximadamente 20% en peso, o no más de aproximadamente 15% en peso.

De manera general, los constituyentes polímeros de la reacción o precursores tienen por término medio al me-
nos dos grupos funcionales, tales como por término medio
15 al menos 2,5 o al menos 3,0 grupos funcionales. Por ejemplo, un precursor de epóxido puede tener dos o más grupos funcionales epoxi. En otro ejemplo, un precursor acrílico puede tener dos o más grupos funcionales metacrilato.

Sorprendentemente, se ha encontrado que una formulación de aglomerante que incluye un componente que tiene una cadena principal poliéter exhibe propiedades mecánicas excelentes después del curado de la formulación de aglomerante. Un ejemplo de un compuesto que tiene una ca-
20 dena principal poliéter incluye politetrametilenodiol, un glicidiléter de polimetrametilenodiol, un acrilato de politetrametilenodiol, un politetrametilenodiol que contiene uno o más grupos policarbonato, o una combinación de los mismos. En una realización, la formulación de aglomerante incluye entre 5% en peso y 20% en peso de un com-
25 puesto que tiene una cadena principal poliéter.
30

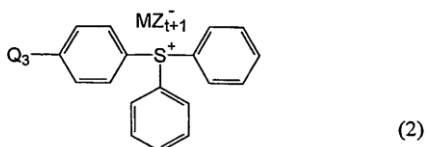
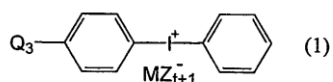
La formulación de aglomerante puede incluir también catalizadores e iniciadores. Por ejemplo, un iniciador catiónico puede catalizar reacciones entre constituyente polimerizables catiónicos. Un iniciador de radicales puede activar la polimerización por radicales libres de constituyentes polimerizables radicalmente. El iniciador puede activarse por energía térmica o radiación actínica. Por ejemplo, un iniciador puede incluir un fotoiniciador catiónico que cataliza reacciones de polimerización catiónicas cuando se expone a radiación actínica. En otro ejemplo, el iniciador puede incluir un fotoiniciador radical que inicia reacciones de polimerización por radicales libres cuando se expone a radiación actínica. La radiación actínica incluye radiación particulada o no particulada y tiene por objeto incluir radiación de haces electrónicos y radiación electromagnética. En una realización particular, la radiación electromagnética incluye radiación que tiene al menos una longitud de onda en el intervalo de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 700 nm y, en particular, longitudes de onda en la región ultravioleta del espectro electromagnético.

Por regla general, los fotoiniciadores catiónicos son materiales que forman especies activas que, si se exponen a radiación actínica, son capaces de polimerizar al menos parcialmente epóxidos u oxetanos. Por ejemplo, un fotoiniciador catiónico puede, después de exposición a radiación actínica, formar cationes que pueden iniciar las reacciones de componentes catiónicamente polimerizables, tales como epóxidos u oxetanos.

Un ejemplo de fotoiniciador catiónico incluye, por ejemplo, sal de onio con aniones de carácter nucleófilo débil. Un ejemplo incluye una sal de halonio, una sal de

yodosilo o una sal de sulfonio, tal como se describen en la Solicitud de Patente Europea publicada EP 153904 y WO 98/28663, una sal de sulfoxonio, tal como se describe, por ejemplo, en las solicitudes de Patente Europea Publicadas EP 35969, 44274, 54509 y 164314, o una sal de diazonio, tal como se describe, por ejemplo, en las Patentes U.S. 3.708.296 y 5.002.856. Otros ejemplos de fotoiniciadores catiónicos incluyen sal de metaloceno, tal como se describe, por ejemplo, en las solicitudes de Patente Europea Publicadas EP 94914 y 94915.

En realizaciones ilustrativas, la formulación de aglomerante incluye uno o más fotoiniciadores representados por la fórmula siguiente (1) o (2):



15

en donde

Q3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo alcoxi-
lo que tiene 1 a 18 átomos de carbono; M representa un
átomo metálico, v.g., antimonio; Z representa un átomo de
halógeno, v.g. flúor; y t es el número de valencia del
metal, v.g., 5 en el caso de antimonio.

En ejemplos particulares, la formulación de aglomerante incluye, con relación al peso total de la formulación de aglomerante, aproximadamente 0,1% en peso a
aproximadamente 15% en peso de uno o más fotoiniciadores

25

catiónicos, por ejemplo, aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 10% en peso.

Típicamente, un fotoiniciador de sal de onio incluye una sal compleja de yodonio o una sal compleja de sulfonio. Sales complejas de onio aromáticas útiles se describen adicionalmente, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 4.256.828 (Smith). Una sal compleja de yodonio aromática ilustrativa incluye un hexafluorofosfato de diarilyodonio o un hexafluoroantimoniato de diarilyodonio. Una sal compleja de sulfonio aromática ilustrativa incluye un hexafluoroantimoniato de trifenilsulfonio hexafluoroantimoniato de p-fenil(tiofenil)difenilsulfonio, o un (tiodi-4,1-fenileno)bis(difenil-bis((OC-6-11)hexafluoroantimoniato)) de sulfonio.

Las sales aromáticas de onio son típicamente fotosensibles sólo en la región ultravioleta del espectro. No obstante, las mismas pueden sensibilizarse al ultravioleta cercano y al campo visible del espectro por sensibilizadores para compuestos halogenados orgánicos fotolizables conocidos. Un sensibilizador ilustrativo incluye una amina aromática o un hidrocarburo policíclico aromático coloreado, como se describe, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 4.250.053 (Smith).

Una sal compleja organometálica fotoactivable adecuada incluye las descritas, por ejemplo, en las Patentes U.S. Núms. 5.059.701 (Keipert); 5.191.101 (Palazzotto et al.); y 5.252.694 (Willett et al.). Una sal compleja organometálica ilustrativa útil como iniciador fotoactivable incluye: $(\eta^6\text{-benceno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{Fe}^{+1}\text{SbF}_6^-$, $(\eta^6\text{-tolueno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{Fe}^{+1}\text{AsF}_6^-$, $(\eta^6\text{-xileno})(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{Fe}^{+1}\text{SbF}_6^-$, $(\eta^6\text{-cumeno})(\eta^5\text{-$

ciclopentadienil)Fe⁺¹ PF₆⁻, (η⁶-xilenos) (isómeros mixtos)) (η⁵-ciclopentadienil)-Fe⁺¹ SbF₆⁻, (η⁶-xilenos (isómeros mixtos)) (η⁵-ciclopentadienil)Fe⁺¹ PF₆, (η⁶-o-xileno) (η⁵-ciclopentadienil)Fe⁺¹ CF₃ SO₃⁻, (η⁶m-xileno) (η⁵-ciclopentadienil)Fe⁺¹ BF₄⁻, (η⁶-mesitileno) (η⁵-ciclopentadienil)Fe⁺¹ SbF₆⁻, (η⁶-hexametilbenceno) (η⁵-ciclopentadienil)Fe⁺¹ SbF₅OH⁻, (η⁶-fluoreno) (η⁵-ciclopentadienil)Fe⁺¹ SbF₆⁻, o una combinación de las mismas.

10 Opcionalmente, los catalizadores de sales organometálicas pueden ir acompañados por un acelerador, tal como un éster oxalato de un alcohol terciario. En caso de estar presente, el acelerador comprende deseablemente desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 4% en peso
15 de la formulación de aglomerante total.

Un fotoiniciador catiónico útil disponible comercialmente incluye una sal compleja aromática de sulfonio, disponible, por ejemplo, bajo la designación comercial "FX-512" de Minnesota Mining and Manufacturing Company,
20 St. Paul, Minn., una sal compleja aromática de sulfonio que tiene la designación comercial "UVI-6974", disponible de Dow Chemical Co., o Chivacure 1176.

La formulación de aglomerante puede incluir opcionalmente fotoiniciadores útiles para acrilatos polifuncionales fotocurables por radicales libres. Un ejemplo de un fotoiniciador de radicales libres incluye benzofenona (v.g., benzofenona, benzofenona alquil-sustituida, o benzofenona alcoxi-sustituida); benzoína (v.g., benzoína, éteres de benzoína, tales como benzoin-metil-éter, benzoin-etil-éter, y benzoin-isopropil-éter, benzoin-fenil-éter, y acetato de benzoína); acetofenona, tal como acetofenona, 2,2-dimetoxiacetofenona, 4-

(feniltio)acetofenona, y 1,1-dicloroacetofenona; bencilcetal, tal como bencil-dimetil-cetal, y bencil-dietilcetal, antraquinona, tal como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-terc-butyl-antraquinona, 1-cloroantraquinona, y 2-amilantraquinona; trifenilfosfina; óxidos de benzoilfosfina, tales como, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina; tioxantona o xantona; derivados de acridina, derivados de fenazina, derivados de quinoxalina, 1-fenil-1,2-propanodiona-2-O-benzoiloxima; 1-aminofenil-cetona o 1-hidroxifenil-cetona, tal como 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona, fenil-(1-hidroxiisopropil)-cetona y 4-isopropilfenil(1-hidroxiisopropil)cetona; o un compuesto de triazina, por ejemplo, 4'''-metiltiofenil-1-di(triclorometil)-3,5-S-triazina, S-triazina-2-(estilbeno)-4,6-bistriclorometilo, o parametoxi-estiril-triazina.

Un fotoiniciador ilustrativo incluye benzoína o su derivado tal como α -metilbenzoína; U-fenilbenzoína; α -alilbenzoína; α -bencilbenzoína, éteres de benzoína tales como bencil-dimetil-cetal (disponible, por ejemplo, bajo la descripción comercial "IRGACURE 651" de Ciba Specialty Chemicals), benzoin-metil-éter, benzoin-etil-éter, benzoin-n-butyl-éter; acetofenona o sus derivados, tales como 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (disponible, por ejemplo, bajo la designación comercial "DAROCUR 1173" de Ciba Specialty Chemicals) y 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona (disponible, por ejemplo, bajo la designación comercial "IRGACURE" 184) de Ciba Specialty Chemicals); 2-metil-1-[4-metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona (disponible, por ejemplo, bajo la designación comercial "IRGACURE 907" de Ciba Specialty Chemicals); 2-bencil-2-dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona (dis-

ponible, por ejemplo, bajo la designación comercial "IRGACURE 369" de Ciba Specialty Chemicals); o una mezcla de los mismos.

Otro fotoiniciador útil incluye pivaloin-etil-éter,
5 anisoin-etil-éter; antraquinonas, tales como antraqui-
na, 2-etilantraquinona, 1-cloroantraquinona, 1,4-
dimetilantraquinona, 1-metoxiantraquinona, benzantraqui-
nona-halometiltriazinas, y análogas; benzofenona o su de-
rivado; sal de yodonio o sal de sulfonio como se describe
10 anteriormente en esta memoria, un complejo de titanio tal
como bis(η^5 -2,4-ciclopentadienil)bis[2,-6-difluoro-3-(1H-
pirrolil)fenil)titanio (disponible en el comercio bajo la
designación comercial "CGI784DC", asimismo de Ciba Spe-
cialty Chemicals); un halometilnitrobenceno tal como 4-
15 bromometilnitrobenceno y análogos; o mono- o bis-
acilfosfina (disponible, por ejemplo, de Ciba Specialty
Chemicals bajo las designaciones comerciales "IRGACURE
1700", "IRGACURE 1800", "IRGACURE 1850", y "DAROCUR
4265"). Un fotoiniciador adecuado puede incluir una mez-
20 cla de las especies arriba mencionadas, tales como mezcla
 α -hidroxicetona/óxido de acrilfosfina (disponible, por
ejemplo, bajo la designación comercial IRGACURE 2022 de
Ciba Specialty Chemicals.)

Un fotoiniciador de radicales libres adicional ade-
25 cuado incluye una composición tinte iónico-contraión, que
es capaz de absorber rayos actínicos y producir radicales
libres, que pueden iniciar la polimerización de los acri-
latos. Véanse, por ejemplo, la Solicitud de Patente Euro-
pea publicada 223587, y las patentes U.S. 4.751.102,
30 4.772.530 y 4.772.541.

Un fotoiniciador puede estar presente en una canti-
dad no mayor que aproximadamente 20% en peso, por ejem-

plo, no mayor que aproximadamente 10% en peso, y típicamente no mayor que aproximadamente 5% en peso, basada en el peso total de la formulación de aglomerante. Por ejemplo, puede estar presente un fotoiniciador en una cantidad de 0,1% en peso a 20,0% en peso, tal como 0,1% a 5,0% en peso, o más típicamente 0,1% en peso a 2,0% en peso, basada en el peso total de la formulación de aglomerante, aunque pueden ser útiles también cantidades fuera de estos intervalos. En un ejemplo, el fotoiniciador está presente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,1% en peso, tal como al menos aproximadamente 1,0% en peso o en una cantidad de 1,0% en peso a 10,0% en peso.

Opcionalmente, puede incluirse en la formulación de aglomerante un agente de curado térmico. Un agente de curado térmico de este tipo es por regla general térmicamente estable a temperaturas a las cuales tiene lugar la mezclado de los componentes. Agentes de curado térmico ilustrativos para resinas epoxi y acrilatos son bien conocidos en la técnica, y se describen, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 6.258.138 (DeVoe et al.). Un agente de curado térmico puede estar presente en un precursor aglomerante en una cantidad eficaz. Tales cantidades están comprendidas típicamente en el intervalo de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 5,0% en peso, de-seablemente en el intervalo de aproximadamente 0,025% en peso a aproximadamente 2,0% en peso, basado en el peso de la formulación de aglomerante, aunque pueden ser útiles también cantidades que se encuentran fuera de estos intervalos.

La formulación de aglomerante puede incluir también otros componentes tales como disolventes, plastificantes, reticuladores, agentes de transferencia de cadena, esta-

bilizadores, dispersantes, agentes de curado, mediadores de la reacción y agentes para influir en la fluidez de la dispersión. Por ejemplo, la formulación de aglomerante puede incluir también uno o más agentes de transferencia
5 de cadena seleccionados del grupo constituido por poliol, poliamina, poliglicol-éter lineal o ramificado, poliéster y polilactona.

En otro ejemplo, la formulación de aglomerante puede incluir componentes adicionales, tales como un componente
10 y aditivo hidroxifuncional o aminofuncional. Generalmente, el componente hidroxifuncional particular está exento de grupos curables (tales como, por ejemplo, grupos acrilato, epoxi, u oxetano) y no se seleccionan del grupo constituido por fotoiniciadores.

15 La formulación de aglomerante puede incluir uno o más componentes hidroxifuncionales. Un componente hidroxifuncional puede ser útil en la adaptación ulterior de las propiedades mecánicas de la formulación de aglomerante después del curado. Un componente hidroxifuncional
20 incluye un monol (un componente hidroxifuncional que comprende un solo grupo hidroxil) o un poliol (un componente hidroxifuncional que comprende más de un grupo hidroxil).

Un ejemplo representativo de un componente hidroxifuncional incluye un alcohol, un monoalquil-éter de polioxialquilenglicol,
25 lioxialquilenglicol, un monoalquil-éter de alquilenglicol, alquilenol y arilalquilenglicol, tal como 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,3-heptanotriol, 2,6-dimetil-1,2,6-hexanotriol, (2R,3R)-(-)-2-benciloxi-1,3,4-butanotriol, 1,2,3-hexanotriol, 1,2,3-butanotriol,
30 3-metil-1,3,5-pentanotriol, 1,2,3-ciclohexanotriol, 1,3,5-ciclohexanotriol, 3,7,11,15-tetrametil-1,2,3-

hexadecanotriol, 2-hidroximetiltetrahidropiran-3,4,5-triol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, 1,3-ciclopentano-diol, trans-1,2-ciclooctanodiol, 1,16-hexadecanodiol, 3,6-ditia-1,8-octanodiol, 2-butino-1,4-diol, 5 1,2- o 1,3-propano-diol, 1,2- o 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1-fenil-1,2-etanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,5-decalindiol, 2,5-dimetil-3-hexino-2,5-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, neopentilgli- 10 col, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,7-dimetil-3,5-octadiino-2-7-diol, 2,3-butanodiol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, polioxi-etilen- o polioxi-propilen-glicoles o trioles de pesos moleculares comprendidos entre aproximadamente 200 y aproximadamente 10.000, politetrametilen-glicoles de peso 15 molecular variable, copolímeros aleatorios o de bloques poli(oxietileno-oxibutileno), copolímeros que contienen grupos colgantes hidroxil formados por hidrólisis o hidrólisis parcial de copolímeros de acetato de vinilo, resinas de polivinilacetal que contienen grupos 20 colgantes hidroxilo, poliésteres hidroxil-funcionales (v.g. terminados en hidroxil) o polilactonas hidroxil-funcionales (v.g. terminadas en hidroxil), policarbonato-poliolios alifáticos (v.g. un policarbonato-diol alifático), poliéteres hidroxifuncionales (v.g., terminados en 25 hidroxil) (v.g. politetrahidrofurano-poliolios que tienen un peso molecular medio numérico comprendido en el intervalo de 150-4000 g/mol, 50-1500 g/mol, o 150-750 g/mol), o una combinación de los mismos. Un polioliol ilustrativo incluye adicionalmente polioliol alifático, tal como 30 glicerol, trimetilolpropano, o también alcohol azúcar, tal como eritritol, xilitol, manitol o sorbitol. En realizaciones particulares, la formulación de aglome-

rante incluye uno o más polioles alicíclicos, tales como 1,4-ciclohexano-dimetanol, sacarosa, o 4,8-bis(hidroximetil)triciclo-(5,2,1,0)decano.

Un poliéter adecuado para la formulación de aglomerante incluye, en particular, poliglicoléteres lineales o ramificados que pueden obtenerse por polimerización con apertura de anillo de un éter cíclico en presencia de poliol, v.g. el poliol arriba mencionado; poliglicol-éter, polietilen-glicol, polipropilen-glicol o politetrametilen-glicol o un copolímero de los mismos.

Otro poliéster adecuado para la formulación de aglomerante incluye un poliéster basado en polioles y ácidos carboxílicos polifuncionales alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos (por ejemplo, ácidos dicarboxílicos), o específicamente todos los poliésteres saturados correspondientes que son líquidos a temperaturas de 18°C a 300°C, típicamente 18°C a 150°C; típicamente éster succínico, éster glutárico, éster adípico, éster cítrico, éster ftálico, éster isoftálico, éster tereftálico o un éster de productos de hidrogenación correspondientes, estando compuesto el componente alcohol por polioles monómeros o polímeros, por ejemplo, de la clase arriba mencionada.

Un poliéster adicional incluye polilactona alifática, tal como una ϵ -policaprolactona, o policarbonato, que, por ejemplo, pueden obtenerse por policondensación del diol con fosgeno. Para la formulación de aglomerante, es típico utilizar policarbonato de bisfenol A que tenga un peso molecular medio de 500 a 100.000.

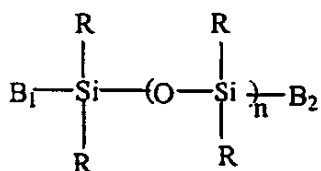
Para el propósito de influir en la viscosidad de la formulación de aglomerante y, en particular, reducción de la viscosidad o licuefacción, el poliol, poliéter o poliéster saturado o mezclas de los mismos pueden, en caso

apropiado, mezclarse con un adyuvante adecuado adicional, particularmente un disolvente, un plastificante, un diluyente o análogos. En una realización, las composiciones pueden comprender, con relación al peso total de la composición aglomerante, no más de aproximadamente 15% en peso, tal como no mayor que aproximadamente 10% en peso, no mayor que aproximadamente 6% en peso, no mayor que aproximadamente 4% en peso, no mayor que aproximadamente 2% en peso, o aproximadamente 0% en peso de un componente hidroxifuncional. En un ejemplo, las formulaciones aglomerantes están exentas de cantidades sustanciales de componente hidroxifuncional. La ausencia de cantidades sustanciales de componentes hidroxifuncionales puede reducir la higroscopicidad de las formulaciones de aglomerante o artículos obtenidos con ellas.

Un ejemplo de un compuesto orgánico hidroxifuncional o aminofuncional para fabricar un producto de condensación con un óxido de alquileo incluye un poliol que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un (C8-C18)ácido graso (C1-C8)alcanolamidas como etanol-amidas de ácidos grasos, un alcohol graso, un alquifenol o una diamina que tiene 2 a 5 átomos de carbono. Tales compuestos se hacen reaccionar con óxido de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos. La reacción puede tener lugar en una relación molar de compuesto orgánico que contiene hidroxifuncional o amina a óxido de alquileo de, por ejemplo, 1:2 a 1:65. El producto de condensación tiene típicamente un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, y puede ser ramificado, cíclico, lineal, y o bien un homopolímero, un copolímero o un terpolímero.

La formulación de aglomerante puede incluir adicionalmente un dispersante para interaccionar con y modificar la superficie de la carga particulada. Por ejemplo, un dispersante puede incluir organosiloxano, organosiloxano funcionalizado, pirrolidona alquil-sustituida, polioxialquileno-éter, copolímero óxido de etileno-óxido de propileno o una combinación de los mismos. Para diversas cargas particuladas y, en particular, para carga de sílice, un modificador superficial adecuado incluye siloxano.

Un ejemplo de siloxano incluye siloxano funcionalizado o no funcionalizado. Un ejemplo de un siloxano incluye un compuesto representado por la fórmula:



en donde cada R es independientemente un C1-10 alquilo, lineal, ramificado o cíclico sustituido o insustituido, C₁₋₁₀alcoxi, grupo arilo, ariloxi, trihaloalquilo, cianoalquilo o vinilo sustituido o insustituido; en donde B1 o B2 es hidrógeno o un grupo siloxi, vinilo, silanol, alcoxi, amina, epoxi, hidroxilo, (met)acrilato, mercapto o grupos de disolventes fóbicos tales como grupos lipófilos o hidrófilos (v.g. aniónicos, catiónicos); y en donde n es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.000, en particular aproximadamente 1 a aproximadamente 100.

En general, el siloxano funcionalizado es un compuesto que tiene un peso molecular comprendido entre aproximadamente 300 y aproximadamente 20.000. Tales compuestos están disponibles comercialmente de, por ejemplo, la General Electric Company, de Goldschmidt, Inc. Un si-

loxano funcionalizado típico es un siloxano funcionalizado con amina en el cual la funcionalización es típicamente terminal respecto al siloxano.

Organosiloxanos ilustrativos son vendidos bajo el nombre Silwet por Witco Corporation. Tales organosiloxanos tienen típicamente un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 350 a aproximadamente 15.000, están protegidos terminalmente con hidrógeno o con C1-C4 alquilo y pueden ser hidrolizables o no hidrolizables. Organosiloxanos típicos incluyen los vendidos bajo el nombre de Silwet L-77, L-7602, L-7604 y L-7605, que son dialquilpolisiloxanos modificados con óxido de polialquileno.

Un ejemplo de un dispersante aniónico adecuado incluye (C8-C16)alquilbenceno-sulfonato, (C8-C16)alcanosulfonato, (C8-C18) α -olefin-sulfonato, α -sulfo(C8-C16)ácido graso-metil-éster, (C8-C16)sulfato de alcohol graso, mono- o di-alquil-sulfosuccinato en el cual cada alquilo es independientemente un grupo (C8-C16)alquilo, alquil-éter-sulfato, una sal (C8-C16) de ácido carboxílico o isetionato que tiene una cadena grasa de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 carbonos, por ejemplo, dietilhexil-sulfosuccinato sódico, metil-benceno-sulfonato de sodio, o bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (por ejemplo, aerosol OT o AOT).

Típicamente, el dispersante es un compuesto seleccionado de un organosiloxano, un organosiloxano funcionalizado, una pirrolidona alquil-sustituida, un polioxilalquileno-éter, o un copolímero de bloques óxido de etileno-óxido de propileno.

Un ejemplo de un dispersante comercial incluye una órgano-silicona cíclica (v.g., SF1204, SF1256, SF1328,

SF1202 (decametil-ciclopentasiloxano (pentámero)), SF1258, SF1528, fluidos Dow Corning 245, fluidos Dow Corning 246, dodecametil-ciclo-hexasiloxano (hexámero), y SF1173); un copolímero de un polidimetilsiloxano y un
5 óxido de polioxialquileno (v.g., SF1488 y SF1288); oligómeros lineales que comprenden silicio (v.g., los líquidos Dow Corning 200 (R)); Silwet L-7200, Silwet L-7600, Silwet L-7602, Silwet L-7605, Silwet L-7608, o Silwet L-7622; agentes tensioactivos no iónicos (v.g.,
10 Triton X-100, Igepal CO-630, la serie PVP, Airvol 125, Airvol 305, Airvol 502 y Airvol 205); un poliéter orgánico (v.g., Surfynol 420, Surfynol 440 y Surfynol 465); o Solsperse 41000.

Otro dispersante comercial ilustrativo incluye
15 SF1173 (de GE Silicones); un poliéter orgánico como Surfynol 420, Surfynol 440, y Surfynol 465 (de Air Products Inc); Silwet L-7200, Silwet L-7600, Silwet L-7602, Silwet L-7605, Silwet L-7608, o Silwet L-7622 (de Witco) o un agente tensioactivo no iónico tal como Tri-
20 ton X-100 (de Dow Chemicals), Igepal CO630 (de Rhodia), la serie PVP (de ISP Technologies) y Solsperse 41000 (de Avecia).

La cantidad de dispersante varía desde 0% a 5% en peso. Más típicamente, la cantidad de dispersante está
25 comprendida entre 0,1% en peso y 2% en peso. Los silanos se utilizan típicamente en concentraciones de 40% molar a 200% molar y, particularmente, 60% molar a 150% molar con relación a la cantidad molecular de sitios tensioactivos en la superficie de la carga particulada nanométrico. Ge-
30 neralmente, la formulación de aglomerante incluye no más de aproximadamente 5% en peso de dispersante, tal como

aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 5,0% en peso de dispersante, basado en el peso total de la formulación de aglomerante.

La formulación de aglomerante puede incluir adicionalmente una fase dispersa suspendida en una fase externa. La fase externa incluye típicamente los constituyentes polímeros. La fase dispersa incluye generalmente carga particulada. La carga particulada puede estar formada por partículas inorgánicas, tales como partículas de, por ejemplo, un metal (tales como, por ejemplo, acero, plata u oro) o un complejo metálico tal como, v.g., un óxido metálico, un hidróxido metálico, un sulfuro metálico, un complejo metal-halógeno, un carburo metálico, un fosfato metálico, una sal inorgánica (como, por ejemplo, CaCO_3), un material cerámico, o una combinación de los mismos. Un ejemplo de un óxido metálico es ZnO , CdO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2 , MoO_3 , WO_3 , Al_2O_3 , In_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO , Ta_2O_5 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , o una combinación de los mismos. Puede estar presente también un óxido metálico que contiene metales diferentes. Las nanopartículas pueden incluir, por ejemplo, partículas seleccionadas del grupo constituido por ZnO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , sílice-alúmina co-formada y una mezcla de los mismos. Las partículas nanométrico pueden tener también un componente orgánico, tal como, por ejemplo, negro de carbono, una nanopartícula de polímero núcleo-envoltura fuertemente reticulada, una partícula nanométrico orgánicamente modificada, etc. Tales cargas se describen, por ejemplo, en US 6.467.897 y WO 98/51747.

Las cargas particuladas formadas por procesos basados en solución, tales como los materiales cerámicos formados en fase de sol y formados en fase sol-gel, son

particularmente muy adecuadas para uso en la formación de aglomerantes compuestos. Soles adecuados están disponibles comercialmente. Por ejemplo, las sílices coloidales en soluciones acuosas están disponibles comercialmente

5 bajo designaciones comerciales tales como "LUDOX" (E.I. DuPont de Nemours and Co., Inc. Wilmington, Del.), "NYACOL" (Nyacol Co., Ashland, Ma.) y "NALCO" (Nalco Chemical Co., Oak Brook, III.). Muchos soles disponibles comercialmente son básicos, estando estabilizados por

10 álcali, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, o hidróxido de amonio. Ejemplos adicionales de sílices coloidales adecuadas se describen en la Patente U.S. No. 5.126.394. Son especialmente adecuados sílice formada en fase de sol y alúmina formada en fase de sol. Los so-

15 les pueden estar funcionalizados por reacción de uno o más agentes apropiados de tratamiento de superficies con las partículas del sustrato de óxido inorgánico en el sol.

La carga particulada incluye una carga de tamaño

20 sub-micrométrico. Por ejemplo, la carga particulada puede ser una carga particulada nanométrico, tal como una carga particulada que tenga un tamaño medio de partícula de aproximadamente 3 nm a aproximadamente 500 nm. En una realización ilustrativa, la carga particulada tiene un

25 tamaño medio de partícula de aproximadamente 3 nm a aproximadamente 200 nm, tal como aproximadamente 3 nm a aproximadamente 100 nm, aproximadamente 3 nm a aproximadamente 50 nm, aproximadamente 8 nm a aproximadamente 30 nm, o aproximadamente 10 nm a aproximadamente 25 nm. En

30 realizaciones particulares, el tamaño medio de partícula no es mayor que aproximadamente 500 nm, tal como no mayor que aproximadamente 200 nm, menor que aproximadamente 100

nm, o no mayor que aproximadamente 50 nm. Para la carga
particulada, el tamaño medio de partícula puede definirse
como el tamaño de partícula correspondiente a la fracción
máxima en volumen en una de dispersión de neutrones de
5 ángulo pequeño (curva de distribución SANS) o el tamaño
de partícula correspondiente a la fracción 0,5 acumulati-
va en volumen de la curva de distribución SANS.

La carga particulada puede caracterizarse también
por una curva de distribución estrecha que tiene una se-
10 mi-anchura no mayor que aproximadamente 2,0 veces el ta-
maño medio de partícula. Por ejemplo, la semi-anchura
puede no ser mayor que aproximadamente 1,5 o no mayor que
aproximadamente 1,0. La semi-anchura de la distribución
es la anchura de la curva de distribución a la mitad de
15 su altura máxima, tal como la mitad de la fracción de
partículas para el pico de la curva de distribución. En
una realización particular, la curva de distribución de
tamaños de partícula es mono-modal. En una realización
alternativa, la distribución de tamaños de partícula es
20 bi-modal o tiene más de un pico en la distribución de ta-
maños de partícula.

La formulación de aglomerante puede incluir al menos
dos cargas particuladas. Cada una de las cargas particu-
ladas puede estar formada por un material seleccionado de
25 los materiales arriba descritos en relación con la carga
particulada. Las cargas particuladas pueden ser del mismo
material o de materiales diferentes. Por ejemplo, cada
una de las cargas particuladas puede estar formada por
sílice. En un ejemplo alternativo, una carga puede estar
30 formada por sílice y otra carga puede estar formada por
alúmina. En un ejemplo, cada una de las cargas particula-
das tiene una distribución de tamaños de partícula que

tiene un tamaño medio de partícula no mayor que aproximadamente 1000 nm, tal como no mayor que aproximadamente 500 nm o menor que aproximadamente 100 nm. En otro ejemplo, una de las cargas particuladas tiene una distribución de tamaños de partícula que tiene un tamaño medio de partícula no mayor que aproximadamente 1000 nm, tal como no mayor que aproximadamente 500 nm o menor que aproximadamente 100 nm, mientras que una segunda carga particulada tiene un tamaño medio de partícula que es aproximadamente mayor que 1 micrómetro, tal como aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 10 micrómetros, o aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 5 micrómetros. Alternativamente, la segunda carga particulada puede tener un tamaño medio de partícula tan alto como 1500 micrómetros. En una realización particular, una formulación de aglomerante que incluye una primera carga particulada que tiene un tamaño medio de partícula submicrométrico y una segunda carga particulada que tiene un tamaño medio de partícula mayor que 1 micrómetro proporciona ventajosamente propiedades mecánicas mejoradas cuando se cura para formar un aglomerante.

Típicamente, la segunda carga particulada tiene una relación de dimensiones baja. Por ejemplo, la segunda carga particulada puede tener una relación de dimensiones no mayor que aproximadamente 2, tal como aproximadamente 1 o cuasi-esférica. Generalmente, la segunda carga particulada no está tratada y no se ha endurecido por tratamientos. En contraste, los granos abrasivos son típicamente partículas endurecidas con una relación de dimensiones de al menos aproximadamente 2 y bordes agudos.

Cuando se selecciona una segunda carga particulada, se consideran generalmente la velocidad de sedimentación y la viscosidad. A medida que aumenta el tamaño, las cargas particuladas que tienen un tamaño mayor que 1 micrómetro tienden a sedimentarse más rápidamente, pero exhiben menos viscosidad a carga más alta. Adicionalmente, puede considerarse el índice de refracción de la carga particulada. Por ejemplo, una carga particulada puede seleccionarse con un índice de refracción de al menos aproximadamente 1,35. Adicionalmente, puede seleccionarse una carga particulada que no incluye residuo básico, dado que el residuo básico puede influir desfavorablemente en la polimerización de los constituyentes polimerizables catiónicamente.

La carga particulada está dispersada generalmente en una formulación de aglomerante. Antes del curado, la carga particulada se dispersa coloidalmente en la suspensión aglomerante y forma un aglomerante compuesto coloidal una vez curada. Por ejemplo, el material particulado puede dispersarse de tal manera que el movimiento Browniano mantiene la carga particulada en suspensión. En general, la carga particulada está sustancialmente exenta de aglomerados particulados. Por ejemplo, la carga particulada puede ser sustancialmente mono-dispersa de tal modo que la carga particulada está dispersada como partículas individuales, y en ejemplos particulares, tiene sólo una aglomeración de partículas insignificante, en todo caso.

Las partículas de la carga particulada pueden ser sustancialmente esféricas. Alternativamente, las partículas pueden tener una relación de dimensiones primaria mayor que 1, tal como al menos aproximadamente 2, al menos aproximadamente 3, o al menos aproximadamente 6, en donde

la relación de dimensiones primaria es la relación de la dimensión máxima a la dimensión mínima ortogonalmente a la dimensión máxima. Las partículas pueden caracterizarse también por una relación de dimensiones secundaria definida como la relación de dimensiones ortogonales en un plano generalmente perpendicular a la dimensión máxima. Las partículas pueden ser de forma acicular, teniendo por ejemplo una relación de dimensiones primaria de al menos aproximadamente 2 y una relación de dimensiones secundaria no mayor que aproximadamente 2, tal como aproximadamente 1. Alternativamente, las partículas pueden tener forma de laminilla, teniendo por ejemplo una relación de dimensiones de al menos aproximadamente 2 y una relación de dimensiones secundaria de al menos aproximadamente 2.

En una realización ilustrativa, la carga particulada se prepara en una solución acuosa y se mezcla con la formulación de aglomerante de la suspensión. El proceso para preparar dicha suspensión incluye introducir una solución acuosa, tal como una solución acuosa de sílice; someter a policondensación el silicato, tal como a un tamaño de partícula de 3 nm a 50 nm; ajustar el sol de sílice resultante a un pH alcalino; concentrar opcionalmente el sol; mezclar el sol con constituyentes de la fase fluida externa de la suspensión; y opcionalmente eliminar el agua u otros constituyentes disolventes de la suspensión. Por ejemplo, se introduce una solución acuosa de silicato, tal como una solución de silicato de metal alcalino (v.g. una solución de silicato de sodio o silicato de potasio) con una concentración en el intervalo comprendido entre 20% y 50% en peso basada en el peso de la solución. El silicato se somete a policondensación hasta un tamaño de partícula de 3 nm a 50 nm, por ejemplo, por tratamien-

to de la solución de silicato de metal alcalino con cambiadores de ion ácidos. El sol de sílice resultante se ajusta a un pH alcalino (v.g., pH > 8) para estabilizar contra la policondensación o aglomeración ulterior de las partículas existentes. Opcionalmente, el sol puede concentrarse, por ejemplo, por destilación, típicamente hasta una concentración de SiO₂ de aproximadamente 30 a 40% en peso. El sol se mezcla con los constituyentes de la fase fluida externa. Después de ello, el agua u otros constituyentes del disolvente se eliminan de la suspensión. En una realización particular, la suspensión es sustancialmente anhidra.

La fracción de la fase externa en la formulación de aglomerante pre-curada, que incluye generalmente los constituyentes polímeros orgánicos, como una proporción de la formulación de aglomerante puede ser aproximadamente 20% a aproximadamente 95% en peso, por ejemplo, aproximadamente 30% a aproximadamente 95% en peso, y como valor típico desde aproximadamente 50% a aproximadamente 95% en peso, y de modo aún más típico desde aproximadamente 55% a aproximadamente 80% en peso. La fracción de la fase de carga particulada dispersada puede ser aproximadamente 5% a aproximadamente 80% en peso, por ejemplo, aproximadamente 5% a aproximadamente 70% en peso, como valor típico desde aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en peso, y como valor más típico desde aproximadamente 20% a aproximadamente 45% en peso. Las cargas particuladas dispersadas coloidalmente y submicrométricas arriba descritas son particularmente útiles en concentraciones de al menos aproximadamente 5% en peso, tal como al menos aproximadamente 10% en peso, al menos aproximadamente 15% en peso, al menos aproximadamente 20% en pe-

so, o tan grandes como 40% en peso o mayor. En contraste con las cargas tradicionales, las nanocomposiciones formadas en solución exhiben viscosidad baja y características de procesamiento mejoradas a carga más alta. Las cantidades de los componentes se expresan como % en peso del componente con relación al peso total de la formulación de aglomerante, a no ser que se indique explícitamente otra cosa.

La formulación de aglomerante puede incluir aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 90% en peso de compuesto catiónicamente polimerizable, no más de aproximadamente 40% en peso de compuesto radicalmente polimerizable, y aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 80% en peso de carga particulada, basado en el peso total de la formulación de aglomerante. Debe entenderse que la suma de las cantidades de los componentes de la formulación de aglomerante suma un total de 100% en peso y, como tal, cuando se especifican las cantidades de uno o más componentes, las cantidades de los otros componentes corresponden de tal manera que la suma de las cantidades no es mayor que 100% en peso.

El compuesto catiónicamente polimerizable, por ejemplo, incluye un componente epoxi-funcional o un componente oxetano-funcional. Por ejemplo, la formulación de aglomerante puede incluir aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 60% en peso de compuesto catiónicamente polimerizable, tal como aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 50% en peso de compuesto catiónicamente polimerizable basado en el peso de la formulación de aglomerante. La formulación de aglomerante ilustrativa puede incluir no más de aproximadamente 20% en peso, tal como aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 20% en

peso de mono- o poli-glicidil-éteres en un alcohol alifático, polioles alifáticos, poliesterpoliol o polieterpoliol. La formulación de aglomerante ilustrativa puede incluir no más de aproximadamente 50% en peso, tal como

5 aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso de un componente que tiene una cadena principal de poliéter, tal como politetrametilenodiol, glicidiléteres de politetrametilenodiol, acrilatos de politetrametilenodiol o politetrametilenodiol o politetrametilenodiol que con-

10 tiene uno o más grupos policarbonato.

El compuesto radicalmente polimerizable del ejemplo anterior, por ejemplo, incluye componentes que tienen uno o más grupos metacrilato, tal como componentes que tienen al menos tres grupos metacrilato. En otro ejemplo, la

15 formulación de aglomerante incluye no más de aproximadamente 30% en peso, tal como no más de aproximadamente 20% en peso, no más de aproximadamente 10% en peso o no más de aproximadamente 5% en peso de compuesto radicalmente polimerizable.

La formulación puede incluir adicionalmente no más de aproximadamente 20% en peso de fotoiniciador catiónico, tal como aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 20% en peso, o no más de aproximadamente 20% en peso de fotoiniciador radical, tal como aproximadamente

25 0,1% en peso a aproximadamente 20% en peso. Por ejemplo, la formulación de aglomerante puede incluir no más de aproximadamente 10% en peso, tal como no más de aproximadamente 5% en peso de fotoiniciador catiónico. En otro ejemplo, la formulación de aglomerante puede incluir no

30 más de aproximadamente 10% en peso, tal como no más de aproximadamente 5% en peso de fotoiniciador radical.

La carga particular incluye materiales particulados submicrométricos dispersados. Generalmente, la formulación de aglomerante incluye 5% en peso a 80% en peso, tal como 5% en peso a 60% en peso, tal como 5% en peso a 50% en peso o 20% en peso a 45% en peso de carga particulada submicrométrica. Realizaciones particulares incluyen al menos aproximadamente 5% en peso de carga particulada, tal como al menos aproximadamente 10% en peso o al menos 20% en peso. En una realización particular, la carga particulada está constituida por partículas de sílice de sílice formadas en solución y puede estar dispersada coloidalmente en un componente polímero. La formulación de aglomerante ilustrativa puede incluir adicionalmente no más de aproximadamente 5% en peso de dispersante, tal como 0,1% en peso a 5% en peso de dispersante, seleccionado de organosiloxanos, organosiloxanos funcionalizados, pirrolidonas alquil-sustituidas, polioxialquilenos-éteres, y copolímero de bloques óxido de etileno-óxido de propileno.

La formulación de aglomerante se puede formar por mezcla de un precursor de nanocomposición epoxi o acrilato, es decir, un precursor que incluye carga particulada submicrométrica. Por ejemplo, la formulación de aglomerante puede incluir no más de aproximadamente 90% en peso de nanocomposición epoxi y puede incluir precursor acrílico, tal como no más de 50% en peso de precursor acrílico. En otro ejemplo, un precursor de nanocomposición acrílico puede estar mezclado con epoxi.

La formulación de aglomerante que incluye constituyentes polímeros o monómeros y que incluye carga particulada dispersada puede utilizarse para formar un recubrimiento de marca, un recubrimiento de cola, un re-

cubrimiento flexible, o un recubrimiento de respaldo de un artículo abrasivo recubierto. En un proceso ilustrativo para formulación de un recubrimiento de marca, la formulación de aglomerante se aplica como recubrimiento
5 sobre un respaldo, se aplican granos abrasivos sobre el recubrimiento de marca, y el recubrimiento de marca se cura parcialmente antes del modelado. Puede aplicarse un recubrimiento de cola sobre el recubrimiento de marca y granos abrasivos. En otra realización ilustrativa, la
10 formulación de aglomerante se mezcla con los granos abrasivos para formar un lodo abrasivo que se aplica como recubrimiento sobre un respaldo, se cura parcialmente y se modela.

Los granos abrasivos pueden estar formados por uno
15 cualquiera de o una combinación de granos abrasivos, que incluyen sílice, alúmina (fundida o sinterizada), óxido de circonio, óxido de circonio/alúmina, carburo de silicio, granate, diamante, nitruro de boro cúbico, nitruro de silicio, óxido de cerio, dióxido de titanio, diboruro
20 de titanio, carburo de boro, óxido de estaño, carburo de wolframio, carburo de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, sílex, esmeril. Por ejemplo, los granos abrasivos pueden seleccionarse de un grupo constituido por sílice, alúmina, óxido de circonio, carburo de silicio, nitruro
25 de silicio, nitruro de boro, granate, diamante, alúmina co-fundida con óxido de circonio, óxido de cerio, diboruro de titanio, carburo de boro, sílex, esmeril, nitruro de aluminio, y una mezcla de los mismos. Realizaciones particulares se han creado por el uso de granos abrasivos
30 densos constituidos principalmente por alfa-alúmina.

El grano abrasivo puede tener también una forma particular. Un ejemplo de una forma de este tipo incluye una

varilla, un triángulo, una pirámide, un cono, una esfera maciza, una esfera hueca o análogos. Alternativamente, el grano abrasivo puede tener forma aleatoria.

Los granos abrasivos tienen generalmente un tamaño
5 medio de grano no mayor que 2000 micrómetros, tal como no mayor que aproximadamente 1500 micrómetros. En otro ejemplo, el tamaño de los granos abrasivos no es mayor que aproximadamente 750 micrómetros, tal como no mayor que aproximadamente 350 micrómetros. Por ejemplo, el tamaño
10 de los granos abrasivos puede ser al menos 0,1 micrómetro, tal como desde aproximadamente 0,1 micrómetro a aproximadamente 1500 micrómetros, y de modo más típico desde aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 200 micrómetros o desde aproximadamente 1 micrómetro a
15 aproximadamente 100 micrómetros. El tamaño de grano de los granos abrasivos se especifica típicamente como la dimensión máxima del grano abrasivo. Generalmente, existe una gama de distribuciones de tamaños de grano. En algunos casos, la distribución de tamaños de grano está controlada estrechamente.
20

En un lodo abrasivo mezclado que incluye los granos abrasivos y la formulación de aglomerante, los granos abrasivos proporcionan desde aproximadamente 10% a aproximadamente 90%, tal como desde aproximadamente 30% a
25 aproximadamente 80%, del peso del lodo abrasivo.

El lodo abrasivo puede incluir adicionalmente un adyuvante de molienda para aumentar la eficiencia de la molienda y la tasa de corte. Un adyuvante de molienda útil puede ser de base inorgánica, tal como una sal haluro, por ejemplo, criolita sódica, y tetrafluoroborato de potasio; o de base orgánica, tal como una cera clorada, por
30 ejemplo, poli(cloruro de vinilo). Una realización parti-

cular incluye criolita y tetrafluoroborato de potasio con tamaño de partícula comprendido entre 1 micrómetro y 80 micrómetros, y muy típicamente desde 5 micrómetros a 30 micrómetros. El porcentaje en peso de adyuvante de mo-
5 lienda no es generalmente mayor que aproximadamente 50% en peso, tal como desde aproximadamente 0% en peso a 50% en peso, y muy típicamente desde aproximadamente 10% en peso a 30% en peso del lodo total (con inclusión de los granos abrasivos).

10 La formulación de aglomerante puede ser útil en la formación de un artículo abrasivo estructurado. Por ejemplo, la formulación de aglomerante puede aplicarse como recubrimiento sobre un respaldo, curarse parcialmente y modelarse para formar estructuras abrasivas. En una rea-
15 lización particular, el artículo abrasivo estructurado puede formarse sin el uso de polvo funcional.

La FIG. 2 incluye una ilustración de un proceso que sirve de ejemplo. Un respaldo 202 es suministrado desde un rodillo 204. El respaldo 202 se recubre con una formu-
20 lación de aglomerante 208 dispensada por un aparato de recubrimiento 206. Un aparato de recubrimiento ilustrati-vo incluye un aplicador de matriz de goteo, un aplicador de cuchilla, un aplicador de cortina, un aplicador de matriz de vacío o un aplicador de matriz ordinaria. Las me-
25 todologías de aplicación del recubrimiento pueden incluir métodos con contacto o sin contacto. Tales métodos incluyen aplicaciones de recubrimiento de dos rodillos, de tres rodillos inversos, de cuchilla sobre rodillo, de matriz de rendija, de grabado, de extrusión o de pulveriza-
30 ción.

La formulación de aglomerante 208 puede estar provista en un lodo que incluye la formulación y los granos

abrasivos. En una realización alternativa, la formulación de aglomerante 208 se dispensa por separado de los granos abrasivos. Los granos abrasivos pueden proveerse después del recubrimiento del respaldo 202 con la formulación de aglomerante 208, después de curado parcial de la formulación de aglomerante 208, después del modelado de la formulación de aglomerante 208, o después del curado total de la formulación de aglomerante 208. Los granos abrasivos pueden aplicarse, por ejemplo, por una técnica, tal como recubrimiento electrostático, recubrimiento por goteo, o proyección mecánica.

La formulación de aglomerante se cura parcialmente por una fuente de energía 210. La selección de la fuente de energía 210 depende en parte de la química de la formulación de aglomerante. La fuente de energía 210 puede ser una fuente de energía térmica o energía de radiación actínica, tal como haces electrónicos, luz ultravioleta, o luz visible. La cantidad de energía utilizada depende de la naturaleza química de los grupos reactivos en los constituyentes del polímero precursor, así como del espesor y la densidad de la formulación de aglomerante 208. En el caso de la energía térmica, una temperatura del horno de aproximadamente 75°C a aproximadamente 150°C y una duración de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 60 minutos son generalmente suficientes. La radiación de haces electrónicos o radiación ionizante puede utilizarse a un nivel de energía de aproximadamente 0,1 MRad a aproximadamente 100 MRad, particularmente a un nivel de energía de aproximadamente 1 MRad a aproximadamente 10 MRad. La radiación ultravioleta incluye radiación que tiene una longitud de onda comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 200 nanómetros a aproximada-

mente 400 nanómetros, particularmente dentro de un intervalo de aproximadamente 250 nanómetros a 400 nanómetros. La radiación visible incluye radiación que tiene una longitud de onda dentro de un intervalo de aproximadamente
5 400 nanómetros a aproximadamente 800 nanómetros, particularmente en un intervalo de aproximadamente 400 nanómetros a aproximadamente 550 nanómetros. Los parámetros de curado, tales como la exposición, son generalmente dependientes de la formulación y pueden ajustarse por la potencia de la lámpara y la velocidad de la cinta.
10

En una realización ilustrativa, la fuente de energía 210 proporciona radiación actínica al respaldo recubierto, curando parcialmente la formulación de aglomerante 208. En otra realización, la formulación de aglomerante
15 208 es térmicamente curable y la fuente de energía 210 proporciona calor para el tratamiento térmico. En una realización adicional, la formulación de aglomerante 208 puede incluir componentes curables por radiación actínica y componentes curables térmicamente. Como tal, la formulación de aglomerante puede curarse parcialmente por uno
20 de curado térmico y radiación actínica y curarse hasta curado completo por un segundo curado de radiación térmica y radiación actínica. Por ejemplo, un constituyente epoxi de la formulación de aglomerante puede curarse parcialmente utilizando radiación electromagnética ultravioleta y un constituyente acrílico de la formulación de aglomerante puede curarse ulteriormente por curado térmico.
25

La formulación de aglomerante 208 puede tener una
30 viscosidad no mayor que 3000 cps cuando se mide a la temperatura ambiente (21°C o 70°F). Por ejemplo, la formulación de aglomerante 208 antes del curado puede tener una

viscosidad no mayor que aproximadamente 2000 cps, tal como no mayor que aproximadamente 1500 cps, no mayor que aproximadamente 1000 cps, o no mayor que aproximadamente 500 cps a la temperatura ambiente. Alternativamente, la formulación de aglomerante 208 puede tener una viscosidad mayor que 3000 cps. La formulación de aglomerante sin curar, por sí misma o en un lodo abrasivo, fluye generalmente a la temperatura y presión a la que se realiza el proceso de recubrimiento. Por ejemplo, la formulación de aglomerante sin curar puede fluir a temperaturas no mayores que aproximadamente 60°C (140°F). La formulación de aglomerante 208 puede curarse parcialmente antes de la modelación a una viscosidad, por ejemplo, de al menos aproximadamente 10.000 cps, tal como al menos aproximadamente 20.000 cps o al menos aproximadamente 50.000 cps cuando se mide a la temperatura ambiente. Por ejemplo, la formulación de aglomerante parcialmente curada puede tener una viscosidad de al menos aproximadamente 100.000 cps, tal como aproximadamente 500.000 cps o mayor cuando se mide a la temperatura ambiente. En una realización alternativa, la formulación de aglomerante parcialmente curada puede tener una viscosidad menor que 10.000 cps. La formulación de aglomerante parcialmente curada es típicamente un líquido viscoso que puede fluir bajo temperatura y presión. Por ejemplo, la formulación de aglomerante parcialmente curada puede imprimirse con un modelo bajo presión. En general, la formulación de aglomerante parcialmente curada tiene una viscosidad mayor que la formulación de aglomerante. En particular, la formulación de aglomerante parcialmente curada tiene un Índice de Viscosidad, definido en este contexto como la relación de la viscosidad de la formulación de aglomeran-

te parcialmente curada a la temperatura ambiente a la viscosidad de la formulación de aglomerante sin curar a la temperatura ambiente, de al menos aproximadamente 1,1. Por ejemplo, la formulación de aglomerante parcialmente curada puede tener un Índice de Viscosidad de al menos 5,0 o al menos aproximadamente 10,0. En una realización particular, los aglomerantes de nanocomposición y particularmente los aglomerantes de nanocomposición formados en fase de sol son muy adecuados para tales aplicaciones.

Volviendo a la FIG. 2, una vez que la formulación de aglomerante 208 se ha curado parcialmente, se imparte un modelo al aglomerante parcialmente curado, por ejemplo mediante un rotograbado 212. Alternativamente, pueden formarse modelos en el aglomerante parcialmente curado por estampación o prensado. Típicamente, un rodillo de embutición produce una estructura superficial deseada con procesos de banda continuos. Un rodillo de embutición se utiliza en líneas de recubrimiento rotativas y puede describirse como una disposición de rodillos de presión en la cual un rodillo es un rodillo de respaldo y el otro es un rodillo "mordentado" o embutido. La compresión de la banda recubierta en este estrechamiento imparte la imagen "positiva" del rodillo embutido a la banda. Tales rodillos de embutición tienen a menudo rebajos que los distinguen de los rodillos estándar de grabado o anilox utilizados en la industria de la estampación.

Las herramientas de modelado ilustrativas pueden estar calentadas. Típicamente, el modelado forma un modelo repetitivo de estructuras abrasivas. En una realización particular, el modelado se realiza sin polvo funcional. Alternativamente, el polvo funcional puede aplicarse so-

bre la formulación de aglomerante 208 antes de o después de curado parcial de la formulación de aglomerante 208.

La formulación de aglomerante modelada se cura subsiguientemente por completo o se cura hasta alcanzar propiedades mecánicas deseables. El curado puede facilitarse por una fuente de energía o la formulación de aglomerante puede estar configurada para curarse a lo largo del tiempo. Por ejemplo, la formulación de aglomerante modelada puede ser curada ulteriormente por una fuente de energía 214. La fuente de energía 214 puede suministrar radiación actínica o energía térmica a la formación aglomerante dependiendo del mecanismo de curado de la formulación de aglomerante.

Una vez que la formulación de aglomerante se ha curado, se forma un artículo abrasivo estructurado. Alternativamente, puede aplicarse un recubrimiento de cola sobre las estructuras abrasivas modeladas. En una realización particular, el artículo abrasivo estructurado se lamina en el rodillo 216. En otras realizaciones, el curado total puede realizarse después de enrollar el artículo abrasivo parcialmente curado.

En realizaciones alternativas, puede aplicarse un recubrimiento de cola sobre la formulación de aglomerante y los granos abrasivos. Por ejemplo, el recubrimiento de cola puede aplicarse antes del curado parcial de la formulación de aglomerante, después del curado parcial de la formulación de aglomerante, después del modelado de la formulación de aglomerante, o después del curado ulterior de la formulación de aglomerante. El recubrimiento de cola puede aplicarse, por ejemplo, por recubrimiento a rodillo o recubrimiento por pulverización. Dependiendo de la composición del recubrimiento de cola y del momento en

que se aplique, el recubrimiento de cola puede curarse en asociación con la formulación de aglomerante o curarse por separado. Un recubrimiento de supercola que incluye adyuvantes de molienda puede aplicarse sobre el recubrimiento de cola y curarse con la formulación de aglomerante, curarse con el recubrimiento de cola o curarse por separado.

Realizaciones particulares del método anterior son ventajosas para fabricación de artículos abrasivos estructurados. Tales realizaciones dan como resultado artículos abrasivos que tienen aglomerantes que exhiben propiedades mecánicas mejoradas. En particular, algunas realizaciones conducen a una tensión reducida en el artículo abrasivo, mejorando las características de eficiencia del artículo abrasivo, tales como la opalinidad y la calidad de la superficie. Realizaciones del método anterior, pueden permitir también una carga incrementada de granos abrasivos, conduciendo a una vida mejorada del artículo abrasivo y tasas de eliminación de stocks mejoradas.

EJEMPLOS

FORMULACIONES DE AGLOMERANTE EJEMPLARES

Los Ejemplos 1-5 ilustran formulaciones de aglomerante ejemplares que incluyen constituyentes polímeros y carga particulada nanométrico.

EJEMPLO 1

Las formulaciones de aglomerante ejemplares incluyen Nanopox XP 22/0314 disponible de Hanse Chemie, una resina epoxi que incluye 3,4-epoxi-ciclohexil-metil-3,4-epoxi-ciclohexil-carboxilato y 40% en peso de carga particulada de sílice coloidal. Las formulaciones de aglomerante incluyen también UVR 6105, que incluye carboxilato de 3,4-

epoxi-ciclohexil-metil-3,4-epoxi-ciclohexilo y no contiene cantidad alguna de carga particulada. Las formulaciones de aglomerante incluyen adicionalmente un poliol (4,8-bis(hidroximetil)tríciclo(5.2.1.0)decano), un fotoiniciador catiónico (Chivacure 1176), un fotoiniciador radical (Irgacure 2022, disponible de Ciba®), y precursor de acrilato (SR 399, un pentaacrilato de dipentaeritritol disponible de Atofina-Sartomer, Exton, PA). La Tabla 1 ilustra la concentración de componentes en las formulaciones aglomerantes.

TABLA 1

INGREDIENTE	1,1 % Peso	1,2 % Peso	1,3 % Peso	1,4 % Peso	1,5 % Peso
Nanopox XP 22/0314	0,00	20,00	40,00	60,00	79,92
UVR 6105	79,92	59,92	39,92	19,92	0,00
4,8-bis(hidroximetil) tríciclo(5.2.1.0)decano	13,50	13,50	13,50	13,50	13,50
Irgacure 2022	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
Chivacure 1176	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
SR 399	4,60	4,60	4,60	4,60	4,60
RESULTADOS					
Carga %	0,00	8,00	16,00	24,00	31,97

EJEMPLO 2

En otro ejemplo, las formulaciones de aglomerante incluyen un poliol seleccionado del grupo constituido por Teratane 250, Teratane 1000, 4,8-bis(hidroximetil)-tríciclo[5.2.1.0]decano, 2-etil-1,3-hexanodiol, y 1,5-pentanodiol. El poliol seleccionado se mezcla con Nanopox

XP 22/0314, Irgacure 2022, Chivacure 1176, y Nanocryl XP 21/0940. Nanocryl XP 21/0940 es un precursor de acrilato (tetraacrilato) que incluye 50% en peso de carga particulada de sílice coloidal, disponible de Hanse Chemie, 5 Berlín. Las concentraciones se ilustran en la TABLA 2.

TABLA 2

INGREDIENTE	2,1 % Peso	2,2 % Peso	2,3 % Peso	2,4 % Peso	2,5 % Peso
Nanopox XP 22/0314	74,46	74,46	74,46	74,46	74,46
Irgacure 2022	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
Chivacure 1176	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Nanocryl XP 21/0940	11,06	11,06	11,06	11,06	11,06
Terathane 250	12,49				
Terathane 1000		12,49			
4,8-bis(hidroximetil) tricyclo(5.2.1.0)decano			12,49		
2-etil-1,3-hexanodiol				12,49	
1,5-pentanodiol					12,49
RESULTADOS					
Carga %	35,32	35,32	35,32	35,32	35,32
Tg (tan delta)	84,25	116,55	139,8	93,6	53,85
E' a 23C (MPa)	2374,5	2591,5	3258	2819,5	1992

EJEMPLO 3

En este ejemplo, se testan tres resinas de acrilato
10 (Nanocryl XP 21/0940 (tetraacrilato), Nanocryl XP 21/0930
(diacrilato) y Nanocryl 21/0954 (trimetilolpropano-
etoxitriacrilato), cada una de las cuales incluye 50% en
peso de carga particulada de sílice coloidal y disponi-

bles todas ellas de Hanse Chemie). Las formulaciones de aglomerante incluyen adicionalmente Nanopox XP 22/0314, 1,5-pentanodiol, Irgacure 2022, y Chivacure 1176. Las composiciones se ilustran en la Tabla 3.

5 TABLA 3

INGREDIENTE	3,4 % Peso	3,5 % Peso	3,6 % Peso
Nanopox XP 22/0314	77,28	77,28	77,28
1,5-pentanodiol	15,46	15,46	15,46
Irgacure 2022	0,52	0,52	0,52
Chivacure 1176	1,50	1,50	1,50
Nanocryl XP 21/0940	5,15		
Nanocryl XP 21/0930		5,15	
Nanocryl XP 21/0954			5,15
RESULTADOS			
Carga %	33,49	33,49	33,49

EJEMPLO 4

En un ejemplo adicional, se varían las concentraciones de dos componentes epoxis (Nanopox XP 22/0314 y Nanopox 22/0516 (bisfenol A diglicidil-éter), disponibles ambos de Hanse Chemie) que tienen carga particulada de sílice nanométrica. Adicionalmente, se incluye un componente de oxetano, OXT-212 (3-etil-3-(2-etilhexiloximetil)oxetano). Se incluyen un poliol (Teratane 250) y un fotocatalizador (Chivacure 1176). Las composiciones se ilustran en la Tabla 4.

TABLA 4

INGREDIENTE	4,1 % Peso	4,2 % Peso	4,3 % Peso	4,4 % Peso
Nanopox XP 22/0314	67,89	58,19	48,50	38,80
Nanopox XP 22/0516	9,70	19,40	29,10	38,80
Terathane 250	9,70	9,70	9,70	9,70
OXT-212	9,70	9,70	9,70	9,70
Chivacure 1176	2,91	2,91	2,91	2,91
RESULTADOS				
Carga %	31,04	31,04	31,04	31,04

EJEMPLO 5

En otro ejemplo, se prepara una muestra utilizando una capa de cola que tiene la formulación de aglomerante ilustrada en la Tabla 5. La formulación de aglomerante incluye a la vez partículas de carga nanométricas suministradas por la adición de Nanopox A610 y cargas micrométricas (NP-30 y ATH S-3) que tienen un tamaño medio de partícula aproximado de 3 micrómetros. NP-30 incluye partículas esféricas de sílice que tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 3 micrómetros. ATH S-3 incluye partículas de anhídrido de alúmina no esféricas que tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 3 micrómetros. La muestra tiene un módulo de Young de 8,9 GPa (1300 ksi), una resistencia a la tracción de 77,2 MPa (11,2 ksi), y una elongación a la rotura de 1%.

TABLA 5

INGREDIENTE	% Peso
UVR-6105	0,71
Heloxy 67	6,50
SR-351	2,91
DPHA	1,80
(3-glicidoxipropil) trimetoxisilano	1,17
Chivacure 184	0,78
NP-30	46,71
ATH S-3	7,78
Nanopox A 610	27,75
Chivacure 1176	3,89
SDA 5688	0,00072

REIVINDICACIONES

1.- Un método de formación de un artículo abrasivo estructurado, comprendiendo el método:

5 recubrir un respaldo con una formulación de aglomerante que comprende al menos 5% en peso de carga particulada formada en solución que tiene un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm;

10 curar parcialmente la formulación de aglomerante, en donde el curado parcial de la formulación de aglomerante incluye exponer la formulación de aglomerante a radiación actínica; y formar un modelo en la formulación de aglomerante parcialmente curada.

15 2.- El método de la reivindicación 1, que comprende además curar completamente la formulación de aglomerante después de formar el modelo.

3.- El método de la reivindicación 2, en el cual el curado completo de la formulación de aglomerante después de la formación del modelo incluye exponer la formación de aglomerante a radiación actínica.

20 4.- El método de la reivindicación 2, en el cual el curado completo de la formulación de aglomerante después de formación del modelo incluye curado térmico.

25 5.- El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente aplicar granos abrasivos sobre la formulación de aglomerante.

6.- El método de la reivindicación 5, en el cual la aplicación de los granos abrasivos comprende aplicar los granos abrasivos antes de curar parcialmente la formulación de aglomerante.

30 7.- El método de la reivindicación 5, que comprende adicionalmente aplicar un recubrimiento de cola sobre los granos abrasivos.

8.- El método de la reivindicación 7 en el cual la aplicación del recubrimiento de cola comprende aplicar el recubrimiento de cola antes de curar parcialmente la formulación de aglomerante.

5 9.- El método de la reivindicación 1, en el cual el curado parcial de la formulación de aglomerante incluye curar parcialmente la formulación de aglomerante hasta un Índice de Viscosidad de al menos aproximadamente 1,1.

10 10.- El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente mezclar la formulación de aglomerante con granos abrasivos para formar un lodo abrasivo.

11.- El método de la reivindicación 1, en el cual la formación del modelo incluye formar el modelo utilizando una herramienta de modelado caliente.

15 12.- El método de la reivindicación 1, en el cual la formación del modelo incluye impresión por rotograbado.

13.- El método de la reivindicación 1, en el cual la formación del modelo incluye estampación de un modelo.

20 14.- El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente recubrir el respaldo con un recubrimiento flexible antes del recubrimiento con la formulación de aglomerante.

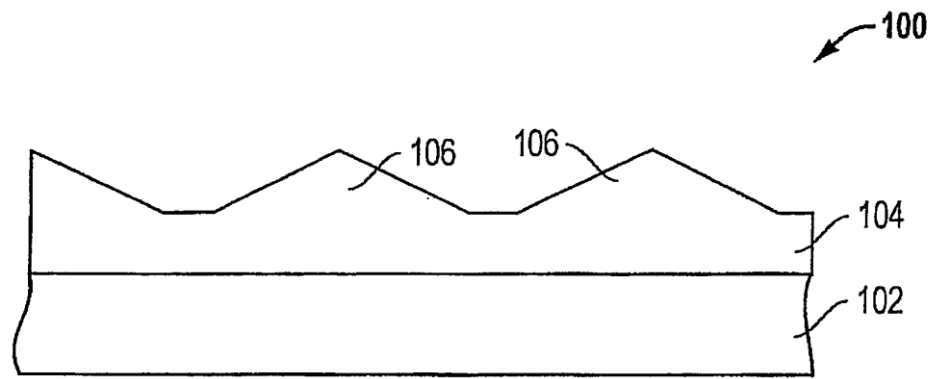


FIG. 1

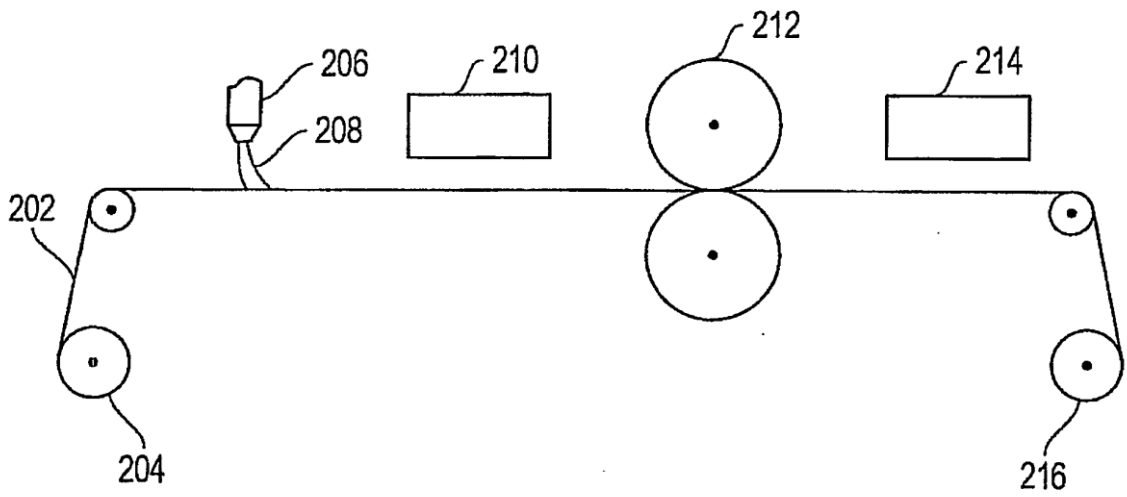


FIG. 2