(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 411 714**

(51) Int. Cl.:
B29C 33/64 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2010** **E 10702587 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013** **EP 2379296**

(54) Título: **Agente separador y uso del mismo para la producción de cuerpos moldeados de poliuretano**

(30) Prioridad:

16.01.2009 DE 102009005084
06.03.2009 DE 102009012074

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.07.2013

(73) Titular/es:

ACMOS CHEMIE KG (100.0%)
Industriestrasse 37 und 49
28199 Bremen, DE

(72) Inventor/es:

KLYSZCZ-NASKO, HOLGER;
WEIGELT-PETERS, ANKE y
PROCHNOW, PETER

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 411 714 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agente separador y uso del mismo para la producción de cuerpos moldeados de poliuretano

La presente invención se refiere a agentes separadores y su uso en la producción de cuerpos moldeados de poliuretano.

Los agentes separadores se emplean en todas las situaciones donde la adhesión de los materiales de moldeado frente a los moldes que, por ejemplo, están hechos de materiales térmicos conductores fuertes, como metales, es tan grande, que no es posible una extracción sin destrucción de las piezas moldeadas de un molde de una geometría determinada sin tales agentes separadores. Por ejemplo, en el desmoldado de cuerpos moldeados de poliuretano se necesitan agentes separadores que se aplican sobre las paredes del molde que están en contacto con los poliuretanos y/o la mezcla de reacción de poliuretano. Así los agentes separadores necesarios para el desmoldado pueden estar constituidos de dispersiones de ceras, jabones, aceites y siliconas en disolventes como hidrocarburos o agua. Los disolventes se evaporan después de la aplicación del agente separador de la superficie del molde y permanece una película fina de separador que posibilita la extracción fácil de la pieza moldeada.

Los agentes separadores modernos tienen además del propósito del efecto separador funciones adicionales, que se relacionan con las superficies de la pieza formada. Mediante la correspondiente elección de materias primas se puede influir en la composición de células, textura y brillo de los cuerpos moldeados.

En particular, mediante la modificación del brillo y la textura de la superficie de las piezas le corresponde al agente separador una importancia decisiva. Este objeto se ha resuelto hasta ahora, como se sabe del estado de la técnica, por ejemplo, con una combinación de diferentes ceras y siliconas así como aditivos, que se basan en silicatos o mica, en el sistema de agentes separadores.

En el estado de la técnica es desventajoso, que se dejan residuos de los sistemas que contienen cera en el molde y en el transcurso de un ciclo del molde se produce una acumulación robusta y, por tanto, diferencias en el brillo y en la textura. Por el contrario en el presente documento se muestran sistemas basados en silicona con un efecto separador excelente, pero que producen grados mayores de brillo y dejan una superficie grasa.

En sistemas de agentes separadores conocidos hoy en día se usan sustancias tensioactivas del tipo éter poliglicólico de silicona para regular la composición de células de la superficie de los elementos de espuma y reducir los defectos de la superficie, como se sabe a partir del documento US 4.936.917. Por éteres poliglicólicos de silicona se entienden todas las siliconas que están sintetizadas como copolímeros de silicona, óxido de etileno y/o óxido de propileno. Según los agentes separadores conocidos del documento US 4.936.917 se usan éteres poliglicólicos de silicona que muestran un punto de enturbiamiento en agua de entre 25 y 50ºC, para que sean suficientemente activos. Así según la presente invención el punto de enturbiamiento se define como esa temperatura a la que una solución (1 g/100 ml de agua desionizada) se vuelve turbia, es decir, el éter se separa en una segunda fase. Por debajo del punto de enturbiamiento el éter se disuelve en agua en una dispersión molecular, que está en micelas. En el documento US 4.936.917 se indica que los agentes tensioactivos basados en un éter poliglicólico de silicona con un alto contenido en silicona e insolubilidad en agua destruyen la superficie y reducen el efecto separador.

El objeto de la invención es proporcionar un agente separador que supere las desventajas del estado de la técnica y en especial que solo se acumule poco, al mismo tiempo que muestra un grado de brillo bajo y deja una textura agradable de las piezas moldeadas.

Este objeto se logra mediante un agente separador para la producción de cuerpos moldeados de poliuretano que comprende: al menos un medio soporte seleccionado de agua y/o disolventes orgánicos, al menos un éter poliglicólico de silicona, que muestra un punto de enturbiamiento en agua de < 20ºC o que es insoluble en agua a temperatura ambiente, y opcionalmente al menos una sustancia que fomenta la separación seleccionada del grupo compuesto de jabones, aceites, ceras y siliconas.

Por tanto, se prevé que el agente separador sea una dispersión acuosa.

También se recomienda que el disolvente orgánico se seleccione de alcoholes e hidrocarburos alifáticos.

Además se prefiere que el éter poliglicólico de silicona sea dispersable o insoluble en agua a temperatura ambiente. En especial preferiblemente para el agente separador según la invención es que el éter poliglicólico de silicona usado muestre un punto de enturbiamiento por debajo de 20ºC. Solo se puede dar un límite inferior del punto de enturbiamiento difícilmente, ya que los compuestos usados a temperatura ambiente en agua preferiblemente no son solubles de forma transparente sino que se dispersan de forma turbia.

Preferiblemente también se prevé que el agente separador contenga componentes adicionales, que se seleccionan del grupo compuesto de emulsionante(s), catalizador(es), estabilizador(es) de espuma, modificador(es) de la viscosidad y conservante(s).

Una forma de realización de la invención prevé que comprenda:

0,5-20% en peso de éter poliglicólico de silicona
0,5-40% en peso de sustancia(s) que fomenta(n) la separación
0,1-10% en peso de emulsionante(s)
0,1-5% en peso de catalizador(es)
0,1-5% en peso de estabilizador(es) de espuma
0,1-5% en peso de modificador de la viscosidad
0,1-2% en peso de conservante(s) y
hasta el 100% en peso de agua.

Preferiblemente se puede prever que el éter poliglicólico de silicona contenga grupos óxido de etileno solo o en combinación con grupos óxido de propileno.

Una forma de realización se caracteriza en que el éter poliglicólico de silicona contiene una proporción de unidades de dimetilsiloxano de más del 20% en peso en la molécula.

Es preferible que como sustancia que fomenta la separación se seleccionen ceras líquidas, sólidas, naturales o sintéticas, opcionalmente tratadas, modificadas químicamente o saponificadas; ésteres de ácidos carboxílicos con alcoholes o alcoholes grasos; jabones metálicos; aceites u otros hidrocarburos líquidos; o silicona.

También se prevé preferiblemente que el emulsionante se seleccione del grupo compuesto de tensioactivos aniónicos, catiónicos, dipolares o no iónicos.

Por último es preferible que el éter poliglicólico de silicona contenga una proporción de unidades de dimetilsiloxano de no más del 80% en peso, preferiblemente no más del 70% en peso, preferiblemente no más del 60% en peso en la molécula.

Como una forma de realización preferida adicional se encontró un agente separador según la invención, cuando el éter poliglicólico de silicona usado además del punto de enturbiamiento dado, es decir, la insolubilidad en agua, contiene también al menos un grupo trimetilsililo.

Así es preferible que el éter poliglicólico de silicona esté bloqueado terminalmente con grupos trimetilsililo.

Un objeto adicional de la invención se logra mediante el uso del agente separador según la invención para la producción de cuerpos moldeados de poliuretano.

Sorprendentemente se encontró que la dispersión acuosa del agente separador según la invención influye positivamente en la superficie de las piezas moldeadas formadas en cuanto a la textura y al grado de brillo, reduciendo el grado de brillo y haciendo más suave la textura. Así según la invención se puede renunciar parcialmente o por completo al uso de ceras y siliconas en este agente separador.

Preferiblemente una dispersión acuosa del agente separador según la presente invención consiste en:

0,5-40% en peso de sustancia(s) que fomenta(n) la separación, seleccionadas del grupo que comprende jabones, aceites, ceras y siliconas
0,5-20% en peso de éter poliglicólico de silicona dispersable en agua
0,5-20% en peso de sustancias auxiliares y aditivos
hasta el 100% en peso de disolvente

Según la invención el uso de agua como medio soporte es preferido, ya que el agua por motivos de protección al medio ambiente tiene el menor potencial de amenaza ecológica. Sin embargo, no se excluye el uso conjunto de sustancias orgánicas líquidas, como alcoholes y/o hidrocarburos alifáticos, ya que estos compuestos pueden contribuir por completo a la mejor elaboración del agente separador según la invención.

Los éteres glicólicos de silicona usados según la invención se caracterizan especialmente en que tienen una buena solubilidad en la espuma reciente, líquida y se acumulan preferiblemente en la superficie de contacto entre el agente separador y la espuma, sin producir alteraciones en la superficie.

Como sustancias que fomentan la separación en especial se prefieren las siguientes:

Ceras, es decir, ceras líquidas, sólidas, naturales o sintéticas, que se han tratado, modificado químicamente o saponificado; ésteres de ácidos carboxílicos con alcoholes o alcoholes grasos; jabones metálicos, como sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos grasos, aceites u otros hidrocarburos líquidos, como aceites de

parafina o polialfaolefinas; o silicona como polidimetilsiloxano, opcionalmente sustituido con restos de hidrocarburos alifáticos, aromáticos o aminoalifáticos.

Como sustancias auxiliares y aditivos habituales se pueden usar uno o más compuestos del siguiente cuadro global:

a) Emulsionantes

Emulsionantes aniónicos, como etercarboxilato de alquilo, sulfato de alquilo; emulsionantes no iónicos, como alcoholes grasos etoxilados, oxoalcoholes etoxilados y otros éteres de alcoholes, aminas grasas, como dialquilamina, alcanolamida de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos con alcoholes como éster de sorbitol; emulsionantes catiónicos como alquildialquilamina acidificada, compuestos de nitrógeno cuaternario; tensioactivos anfóteros, que todos juntos se pueden usar en cantidades desde el 0,1 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 10% en peso.

b) Catalizadores

Típicamente se pueden usar tales catalizadores que son conocidos para la reacción de poliuretano, por ejemplo, ácidos de Lewis o bases de Lewis, como aminas terciarias.

c) Estabilizadores de espuma

Como estabilizadores de espuma se pueden usar para la química de poliuretano los estabilizadores de espuma habituales y conocidos.

d) Modificadores de viscosidad

Como modificadores de viscosidad se pueden usar, por ejemplo, agentes espesantes como derivados de celulosa o goma xantana.

e) Conservantes

Se pueden usar conservantes habituales como bactericidas, fungicidas, algicidas o antioxidantes.

Los agentes separadores según la invención se pueden producir según los procesos conocidos del estado de la técnica. Preferiblemente se usa el siguiente proceso:

Las sustancias que fomentan la separación se colocan en un recipiente con un emulsionante fundido. Se añade el disolvente, como por ejemplo, agua, y se dispersa con la ayuda de instrumentos de dispersión, como Ultraturrax® de la firma Jahnke & Kunkel. Todos los componentes miscibles con agua se disuelven previamente en una parte de agua y se mezclan con agitación en la dispersión enfriada. Los aditivos insolubles en agua se añaden con las sustancias que fomentan la separación en la fase sólida en el sistema.

Se deducen más características y ventajas del agente separador según la invención a partir de la descripción detallada de los ejemplos de formas de realización. En los ejemplos de formas de realización se usaron las siguientes sustancias:

Wacker TPR®: silicona separadora, fabricante Wacker Chemie
Atlas G1300®: éster glicérido de polioxietileno, fabricante Croda,
Renex 36®: alcohol polioxietilen(6)tridecílico, fabricante Croda,
Polywax 655®: cera, fabricante Petrolite,
Unithox 450®: etoxilato de alcohol graso (50EO), fabricante Petrolite,
Exxon D60®: hidrocarburo líquido, fabricante Exxon Chemicals,
Tegopren 5830®, Tegopren 5831®: éter poliglicólico de silicona, fabricante Evonik,
Silwet L7001®, Silwet L7220®, Silwet L7030®: éter poliglicólico de silicona, fabricante Momentive Performance Materials.
DC-Fluid 190®, DC-Fluid 193®, DC-Fluid 198®, DC-Fluid 1248®: éter poliglicólico de silicona, fabricante Dow Corning.

Para los ejemplos de formas de realización se produjo una dispersión de sustancias que fomentan la separación, a la que se añadieron los diferentes éteres poliglicólicos de silicona anteriormente indicados.

Para ello en primer lugar se prepararon las siguientes formulaciones de ejemplo:

<u>Formulación de ejemplo 1</u>:

Wacker TPR® al 3%
Atlas G1300® al 0,5%

Renex 36® al 0,2%
Agua al 97,3%

Formulación de ejemplo 2:

Polywax 655® al 2%
Unithox 450® al 1%
Exxon D60® al 2%
Agua al 95,0%.

Todas las especificaciones de porcentaje son, a menos que se indique específicamente de otra manera, especificaciones en porcentaje en peso.

En las formulaciones de ejemplo 1 y 2 se combinaron los siguientes éteres poliglicólicos de silicona:

1) Tegopren 5830®; 2) Tegopren 5831®; 3) Silwet L7001®; 4) Silwet L7220®; 5) Silwet L7030®; 6) DC-Fluid 190®; 7) DC-Fluid 193®; 8) DC-Fluid 198®; 9) DC-Fluid 1248®.

En particular, Tegopren 5830® y Tegopren 5831® contienen al menos un grupo trimetilsililo, que está unido a la cadena de silicona.

La formulación de ejemplo 1) se mezcló respectivamente con el 2% en peso de los aditivos 1-8, si están descritos como solubles en agua, o con las sustancias que fomentan la separación fundidas, si están descritas como insolubles en agua. Se examinó su capacidad para desmoldar cuerpos moldeados de poliuretano. Se evaluaron placas de prueba hechas de poliuretano con relación a su aspecto, tal como óptica (brillo) y textura (tacto).

La formulación de ejemplo 2) se mezcló en una relación 1:1 con la formulación de ejemplo 1) y se añadió respectivamente el 2% en peso de los aditivos 1-8, si están descritos como solubles en agua, o con las sustancias que fomentan la separación fundidas, si están descritas como insolubles en agua. De nuevo, se examinó su capacidad para desmoldar cuerpos moldeados de poliuretano. Se evaluaron las placas de prueba hechas de poliuretano con relación a su aspecto, tal como óptica (brillo) y textura (tacto).

Para la producción de las placas de prueba, se pulverizó el agente separador con una pistola pulverizadora comercial habitual en un molde de prueba de 30 x 30 cm de tamaño, que se precalentó a aproximadamente 60ºC. La película separadora se secó durante 2 minutos. A continuación, se rellenó el molde con espuma de poliéter-PU comercialmente disponible, como se usa para la producción de espuma de moldeo integral. Para tal fin se mezclaron ambos componentes de la espuma según las indicaciones del fabricante con un agitador rápido y se echaron en el molde. El molde se cerró y la espuma se endureció según las indicaciones del fabricante. Para los ensayos se usaron Elastofoam I 4510/133 e ISO 134/16.

La siguiente tabla 1 muestra un resumen sobre los resultados de los ensayos para la formulación de ejemplo 1.

Tabla 1

				Propiedades de los aditivos		
Prueba	Efecto separador	Brillo	Tacto	Punto de enturbiamiento según el fabricante	Relación de dimetilsiloxano según el fabricante (% en peso)	Solubilidad en agua al 1% en agua desionizada a temperatura ambiente
0	++	O	-			
1	+	++	++	< 20ºC	21	Dispersable opalescente
2	++	+	++	falta	31	No soluble
3	--	++	+	38ºC	43	Soluble en agua
4	+	++	+	< 20ºC	24	Dispersable opalescente
5	-	+	+	32ºC	43	Soluble en agua
6	-	+	+	37ºC	18	Soluble en agua
7	-	+	+	78ºC	28	Soluble en agua
8	-	+	+	37ºC	< 20	Soluble en agua
9	-	+	+	falta	87	No soluble

Evaluación:

Efecto separador (++): la pieza moldeada está suelta en el molde; (+): la pieza moldeada se puede desmoldar con poca fuerza; (o): la pieza moldeada se puede desmoldar con fuerza sin romper; (-): la pieza moldeada se puede desmoldar con rotura; (--): la pieza moldeada no se puede desmoldar.

Brillo: (++); superficie mate (grado de brillo < 2,0, 60ºC); + superficie satinada mate (grado de brillo 2,0-3,0, 60ºC); (o): superficie ligeramente brillante (grado de brillo > 3,0-5,0);

Tacto: (++): seco, suave; (+): seco, liso; (o): romo; (-): pringoso

La prueba 0 representa un agente separador sin adición del éter poliglicólico de silicona. Las pruebas 2 y 9 no muestran punto de enturbiamiento, ya que estas pruebas no son dispersables en agua, sino insolubles.

La siguiente tabla muestra un resumen sobre los resultados de los ensayos en una mezcla con relación 1:1 de las formulaciones de ejemplo 1 y 2.

Tabla 2

				Propiedades de los aditivos		
Prueba	Efecto separador	Brillo	Tacto	Punto de enturbiamiento según el fabricante	Relación de dimetilsiloxano según el fabricante (% en peso)	Solubilidad en agua al 1% en agua desionizada a temperatura ambiente
0	++	O	O			
1	+	++	++	< 20ºC	21	Dispersable opalescente
2	++	+	++	falta	31	No soluble
3	--	++	+	38ºC	43	Soluble en agua
4	+	++	+	< 20ºC	24	Dispersable opalescente
5	-	+	+	32ºC	43	Soluble en agua
6	-	+	+	37ºC	18	Soluble en agua
7	-	+	+	78ºC	28	Soluble en agua
8	-	+	+	37ºC	< 20	Soluble en agua
9	-	+	+	falta	87	No soluble

Evaluación:

Efecto separador (++): la pieza moldeada está suelta en el molde; (+): la pieza moldeada se puede desmoldar con poca fuerza; (o): la pieza moldeada se puede desmoldar con fuerza sin romper; (-): la pieza moldeada se puede desmoldar con rotura; (--): la pieza moldeada no se puede desmoldar.

Brillo: (++): superficie mate (grado de brillo < 2,0, 60ºC); +: superficie satinada mate (grado de brillo 2,0-3,0, 60ºC); (o): superficie ligeramente brillante (grado de brillo > 3,0-5,0);

Tacto: (++): seco, suave; (+): seco, liso; (o): romo; (-): pringoso

Nuevamente la prueba 0 muestra una mezcla de las formulaciones de ejemplo 1 y 2 sin adición de éter poliglicólico de silicona.

Como se puede ver de forma impresionante a partir de las tablas 1 y 2, los agentes separadores según la invención muestran las mejores combinaciones de características relativas a efecto separador, brillo y tacto. Una propiedad esencial de los agentes separadores según la invención es que emplean éter poliglicólico de silicona con un punto de enturbiamiento de <20ºC.

REIVINDICACIONES

1. Agente separador para la producción de cuerpos moldeados de poliuretano que comprende:

   - al menos un medio soporte seleccionado de agua y/o disolventes orgánicos,
   - al menos un éter poliglicólico de silicona que muestra un punto de enturbiamiento en agua de <20ºC o es insoluble en agua a temperatura ambiente, y
   - opcionalmente al menos una sustancia que fomenta la separación seleccionada del grupo que consiste en jabones, aceites, ceras y siliconas.

2. Agente separador según la reivindicación 1, **caracterizado en que** el agente separador es una dispersión acuosa.

3. Agente separador según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado en que** el disolvente orgánico se selecciona de alcoholes e hidrocarburos alifáticos.

4. Agente separador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el éter poliglicólico de silicona es dispersable o insoluble en agua a temperatura ambiente.

5. Agente separador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** contiene componentes adicionales que se seleccionan del grupo que consiste en emulsionante(s), catalizador(es), estabilizador(es) de espuma, modificador(es) de viscosidad y conservante(s).

6. Agente separador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** comprende:

   0,5-20% en peso de éter poliglicólico de silicona,
   0,5-40% en peso de sustancia(s) que fomenta(n) la separación,
   0,1-10% en peso de emulsionante(s),
   0,1-5% en peso de catalizador(es),
   0,1-5% en peso de estabilizador(es) de espuma,
   0,1-5% en peso de modificador(es) de viscosidad,
   0,1-2% en peso de conservante(s) y
   hasta el 100% en peso de agua.

7. Agente separador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el éter poliglicólico de silicona contiene grupos de óxido de etileno solos o en combinación con grupos de óxido de propileno.

8. Agente separador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el éter poliglicólico de silicona contiene una proporción de unidades de dimetilsiloxano de más del 20% en peso en la molécula.

9. Agente separador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** como sustancia que fomenta la separación se seleccionan ceras líquidas, sólidas, naturales o sintéticas, opcionalmente tratadas, modificadas químicamente o saponificadas; ésteres de ácidos carboxílicos con alcoholes o alcoholes grasos; jabones metálicos; aceites u otros hidrocarburos líquidos; o silicona.

10. Agente separador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el emulsionante se selecciona del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, catiónicos, dipolares y no iónicos.

11. Agente separador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el éter poliglicólico de silicona contiene una proporción de unidades de dimetilsiloxano de no más del 80% en peso en la molécula.

12. Agente separador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el éter poliglicólico de silicona contiene al menos un grupo trimetilsililo.

13. Agente separador según la reivindicación 12, **caracterizado en que** el éter poliglicólico de silicona está bloqueado terminalmente con grupos trimetilsililo.

14. Uso del agente separador según las reivindicaciones 1 a 13 para la producción de cuerpos moldeados de poliuretano.