(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 547 014**

(51) Int. CI.:

B29C 33/60 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2008 E 08156415 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2017053**

(54) Título: **Agente de desmoldeo exento de disolvente y su uso en la producción de cuerpos moldeados de poliuretano**

(30) Prioridad:

19.07.2007 EP 07112750

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.09.2015

(73) Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

(72) Inventor/es:

HENNING, TORSTEN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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 de desmoldeo exento de disolvente y su uso en la producción de cuerpos moldeados de poliuretano

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

Es conocido que los sistemas de poliuretano utilizados para la producción de cuerpos moldeados muestran una fuerte adherencia con respecto a los materiales de moldeo utilizados, preferiblemente materiales fuertemente conductores térmicos tales como metales. Por lo tanto, en la producción de cuerpos moldeados de poliuretano en moldes a base de los materiales de moldeo mencionados, se requieren agentes de desmoldeo que se aplican en las paredes del molde que entran en contacto con poliuretanos y/o con la mezcla de reacción de poliuretanos.

Agentes de desmoldeo de este tipo se componen habitualmente de dispersiones o emulsiones de ceras, jabones, aceites y/o siliconas en disolventes tales como hidrocarburos. Después de la aplicación del agente de desmoldeo sobre el molde, el disolvente se evapora y las sustancias desmoldeantes no volátiles forman una delgada película de desmoldeo que posibilita una fácil retirada del molde del cuerpo moldeado de poliuretano después de la producción.

Junto al efecto de desmoldeo propiamente requerido, el agente de desmoldeo asume, además, otras funciones, así afecta también muy intensamente a la superficie del cuerpo moldeado de poliuretano que debe ser de poros finos o bien liso y uniforme; entre otros, también con el fin de garantizar una buena capacidad de revestimiento de las piezas moldeadas acabadas con tejidos o cuero.

Con el fin de reducir la contaminación medioambiental con material orgánico volátil, existe un gran interés por agentes de desmoldeo que estén exentos de material orgánico volátil.

Una posibilidad es el cambio a agua como disolvente o bien medio de soporte para las sustancias de desmoldeo. Los agentes de desmoldeo acuosos que se encuentran en el mercado muestran, sin embargo, con respecto a agentes de desmoldeo clásicos, con contenido en disolventes orgánicos, el inconveniente de que después de la evaporación de una gran parte del agua sigue quedando en el molde una fina película de agua que no desaparece con las temperaturas del molde habituales de 45 a 80ºC, preferiblemente 50 a 75ºC y que pasa a formar parte de reacciones con los compuestos de isocianato del sistema de poliuretano que conducen a compuestos de poliurea muy duros. Éstos forman una así denominada estructura sobre la superficie del molde que influye negativamente sobre el efecto de desmoldeo y que debe ser eliminada de manera compleja.

Ejemplos típicos de agentes de desmoldeo acuosos con un efecto de desmoldeo relativamente bueno se describen, por ejemplo, en el documento DE-A-37 42 370 o DE-C 40 20 036. Estos agentes contienen como sustancia desmoldeante, hidrocarburos oligómeros o polímeros insaturados con pesos moleculares de al menos 500 g/mol e índices de yodo de al menos 60, de manera particularmente preferida polibutadieno líquido con pesos moleculares de aprox. 3000 g/mol e índices de yodo de aprox. 450.

Particularmente desventajoso en el caso de estos agentes de desmoldeo son las intensas decoloraciones que se manifiestan, que son provocadas por oxidación de los dobles enlaces.

Otro problema de los agentes de desmoldeo arriba citados es la frecuente aparición de alergias en el caso de los operarios que trabajan con estos agentes de desmoldeo o con las piezas moldeadas producidas con su ayuda.

Estos agentes de desmoldeo muestran, junto al problema arriba descrito de la constitución de poliurea sobre las superficies del molde, además, el inconveniente adicional de que la sustancia desmoldeante que se presenta en forma de un aceite viscoso y líquido, ensucia fuertemente el entorno de trabajo. En las máquinas e instalaciones se forma una película lubricante pegajosa difícil de eliminar; tampoco con un gran cuidado se puede evitar con seguridad el ensuciamiento del entorno, de modo que, por ejemplo en los suelos, se forma una película lubricante resbaladiza difícil de eliminar, que constituye un potencial de riesgo no aceptable para los operarios.

Mediante los dobles enlaces presentes en los hidrocarburos polímeros insaturados, esta película lubricante puede también continuar reaccionando, por ejemplo para formar capas pegajosas y resinosas que apenas ya pueden ser eliminadas con productos de limpieza habituales.

El documento US 5.218.024 toma otro camino, en este caso se emplean polienos polímeros líquidos tales como polibutadienos con viscosidades de aproximadamente 3.000 mPa.s a 20ºC, exentos de disolvente. En parte, se mezclan con aditivos tales como grasas, ceras o aceites para la adaptación de la viscosidad y/o la mejora del efecto de desmoldeo, así como con otros aditivos tales como, por ejemplo, antioxidantes. Eventualmente, estos agentes de desmoldeo se pulverizan en caliente.

Sin embargo, estos agentes de desmoldeo se basan en las mismas sustancias que los documentos DE-A-37 42 370 o DE-C 40 20 036 ya citados y, con ello, generan los mismos inconvenientes tales como intensas decoloraciones y un intenso ensuciamiento del entorno de trabajo hasta la constitución de capas pegajosas y resinosas.

Por lo tanto, misión de la presente invención era encontrar agentes de desmoldeo que estuviesen exentos de disolventes orgánicos volátiles o agua. Preferiblemente, los agentes de desmoldeo no deberían presentar los inconvenientes arriba mencionados y, en particular, deberían mostrar un buen efecto de desmoldeo, preferiblemente deberían influir de manera favorable sobre las superficies de los cuerpos moldeados de poliuretano, es decir, ser de poros finos, uniformes y lisas, preferiblemente no dejar ninguna estructura de poliurea sobre las superficies del molde, de manera particularmente preferida no ensuciar el entorno de trabajo con una película lubricante, y de manera muy particularmente preferida deberían tener un potencial de alergia bajo.

Sorprendentemente, se encontró ahora que una mezcla de ceras desmoldeantes clásicas junto con aceites desmoldeantes sin disolventes volátiles, es decir, sin disolventes que presenten una temperatura de ebullición de < 250ºC o una presión de vapor a 293,15 Kelvin de > 0,01 kilopascales, cumple esta misión.

Por lo tanto, objeto de la invención son agentes de desmoldeo para la producción de cuerpos moldeados de poliuretano, preferiblemente que contienen en esencia y que se componen de manera particularmente preferida de:

A) al menos una cera desmoldeante, y
B) al menos un aceite desmoldeante,
C) eventualmente otros coadyuvantes y aditivos,

con la condición de que el agente de desmoldeo no presente agua ni disolventes orgánicos volátiles que presenten una temperatura de ebullición de < 250ºC o una presión de vapor a 293,15 Kelvin de > 0,01 kilopascales, y que el aceite desmoldeante esté esencialmente exento, preferiblemente completamente exento de hidrocarburos insaturados.

Otro objeto de la invención es el uso de estos agentes de desmoldeo en la producción de cuerpos moldeados de poliuretano.

El agente de desmoldeo de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que se evita una contaminación del medio ambiente con vapores de disolventes. Además, el agente de desmoldeo tiene la ventaja de que se evita la constitución de poliurea sobre el molde. Otra ventaja estriba en que se impiden fuertes decoloraciones y un fuerte ensuciamiento y la constitución de capas pegajosas resinosas.

Los agentes de desmoldeo de acuerdo con la invención y su uso se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención deba limitarse a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces éstos no deben sólo comprender los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que explícitamente se mencionen, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que puedan obtenerse mediante la extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el marco de la presente invención se citan documentos, entonces su contenido debe pertenecer por completo al contenido de divulgación de la presente invención.

Los agentes de desmoldeo de acuerdo con la invención para la producción de cuerpos moldeados de poliuretano se distinguen por que presentan, de preferencia presentan en esencia y preferiblemente se componen de

A) al menos una cera desmoldeante, y
B) al menos un aceite desmoldeante,
C) eventualmente otros coadyuvantes y aditivos,

con la condición de que el agente de desmoldeo no presente agua ni disolvente orgánico volátil (compuesto orgánico volátil, VOC) y que el aceite desmoldeante esté esencialmente exento (proporción de los hidrocarburos insaturados en el aceite desmoldeante de < 1% en masa, preferiblemente < 0,1% en masa y de manera particularmente preferida < 0,01% en masa), preferiblemente esté por completo exento (proporción de los hidrocarburos insaturados en el aceite desmoldeante por debajo del límite de detección) de hidrocarburos insaturados

En el marco de la presente invención, por disolventes orgánicos volátiles se entienden aquellos compuestos orgánicos volátiles (VOC) que presentan una temperatura de ebullición de < 250ºC o una presión de vapor a 293,15 Kelvin de > 0,01 kilopascales.

Preferiblemente, los aceites desmoldeantes contienen o bien se componen preferiblemente de:

A) 50 a 99,5% en peso de cera desmoldeante, y
B) 0,5 a 50% en peso de aceite desmoldeante,
C) eventualmente otros coadyuvantes y aditivos.

De manera particularmente preferida, los agentes de desmoldeo se componen de:

A) 80 a 99% en peso de cera desmoldeante, y
B) 1 a 20% en peso de aceite desmoldeante,
C) eventualmente otros coadyuvantes y aditivos.

Como ceras desmoldeantes clásicas, el agente de desmoldeo de acuerdo con la invención puede presentar, por ejemplo, ceras líquidas, sólidas, naturales o sintéticas, también oxidadas y/o parcialmente saponificadas, ésteres de ácidos carboxílicos con alcoholes o alcoholes grasos o jabones de metales tales como sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos grasos. Particularmente preferidas son ceras de parafina sintéticas. Ceras desmoldeantes típicas se recogen, por ejemplo, en los folletos de las firmas "Waxes by Clariant, production, characteristics and applications" Clariant mayo del 2003 y "Formtrenmittel mit Vestowax®" Degussa febrero de 2001.

Como aceites desmoldeantes pueden utilizarse hidrocarburos saturados líquidos o líquidos y viscosos, hidrocarburos oligómeros y/o polímeros saturados y/o aceites de silicona tales como polidimetilsiloxanos, eventualmente sustituidos con radicales hidrocarbonados alifáticos o aromáticos. Preferiblemente, como aceites desmoldeantes se utilizan hidrocarburos saturados líquidos a la temperatura ambiente o líquidos y viscosos y/o polidimetilsiloxanos.

Como aceites desmoldeantes pueden emplearse, en particular, hidrocarburos que presentan una temperatura de ebullición de ≥ 250ºC o una presión de vapor a 293,15 Kelvin de ≤ 0,01 kilopascales. Estos aceites no son entonces ya compuestos orgánicos fácilmente volátiles conforme a la definición alemana o bien europea en la 31ª BImSchV. Preferiblemente, el agente de desmoldeo de acuerdo con la invención presenta como aceite, aceite mineral altamente refinado consistente en hidrocarburos nafténicos, aromáticos y/o parafínicos. Preferiblemente, el aceite empleado muestra una viscosidad cinemática a 40ºC según la norma DIN 51 562 T.1 entre 10 y 150 mm^2/s, preferiblemente de 20 a 100 mm^2/s. Estos aceites se pueden adquirir en el comercio bajo los nombres comerciales Gravex®, Deutsche Shell AG, o Pionier®, Hansen & Rosenthal KG.

Como coadyuvantes y aditivos habituales pueden estar presentes o bien emplearse, por ejemplo, uno o varios compuestos elegidos de los grupos indicados a continuación.

I) Catalizadores, en particular aquellos que se utilizan típicamente para la reacción de poliuretano, por ejemplo ácidos de Lewis tales como compuestos de estaño, sales de metales alcalinos o sales de bismuto orgánicas, o bases de Lewis tales como aminas terciarias;

II) estabilizadores de la espuma tales como, p. ej., copolímeros de polisiloxano-pòliéter. Estos se describen, p. ej., en Ed. R. Herrington et al., Appendix E Surfactants, Flexible Polyurethane Foams, The Dow Chemical Company, 2ª edición, 1997.

III) Materiales inorgánicos, en particular minerales tales como, p. ej., talco o minerales de la familia de los silicatos estratificados, también denominados filosilicatos, que se componen principalmente de silicato de magnesio y que pueden contener diferentes mezclas tales como clorito u otros minerales acompañantes. También entran en consideración mica, es decir silicatos estratificados en los que están incorporados cationes grandes tales como K^+, Na^+ o Ca^{2+}. El empleo de materiales inorgánicos de este tipo como coadyuvantes en los agentes de desmoldeo de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que con ellos se puede alcanzar una mejora del efecto de desmoldeo y propiedades de la superficie de las piezas moldeadas producidas.

Los agentes de desmoldeo de acuerdo con la invención pueden prepararse según procedimientos conocidos en el estado de la técnica. Preferiblemente, se procede de manera que las ceras desmoldeantes se disponen en forma fundida y después se incorpora el aceite, eventualmente junto con coadyuvantes y aditivos.

A continuación, el agente de desmoldeo se puede transformar en nódulos o en escamas, en el caso de que se trate de un sólido a temperatura ambiente.

Los agentes de desmoldeo de acuerdo con la invención pueden emplearse en la producción de cuerpos moldeados de poliuretano, p. ej., en la producción de asientos para automóviles, colchones, etc.

En la producción de cuerpos moldeados de poliuretano, el molde puede llevarse, p. ej., primeramente a la temperatura del molde deseada de preferiblemente 45 a 80ºC, preferiblemente 50 a 75ºC. A continuación, el molde es provisto del agente de desmoldeo. Esto puede tener lugar, p. ej., debido a que el molde es pulverizado de forma

fina y uniforme con el agente de desmoldeo y luego se espera un cierto tiempo hasta que se haya formado una película de desmoldeo uniforme. En el molde dotado con el agente de desmoldeo puede entonces bombearse el sistema de poliuretano reactivo a base de polioles, poliisocianatos y eventualmente otros aditivos tales como catalizadores, estabilizadores de la espuma y agentes propulsores. A continuación, el molde se cierra. Después del tiempo de curado, se abre el molde y se desprende la pieza moldeada.

Puede ser ventajoso calentar el agente de desmoldeo de acuerdo con la invención, antes de la aplicación sobre el molde, por encima del intervalo de fusión respectivo. Existen también aparatos que permiten el rociado de dos fracciones separadas, de modo que todos los componentes del agente de desmoldeo de acuerdo con la invención son incorporados eventualmente primero directamente sobre el molde, y la película de desmoldeo a base del agente de desmoldeo de acuerdo con la invención se forma sólo en el molde inmediatamente antes de la incorporación por bombeo de la mezcla de poliuretano reactiva.

En los ejemplos recogidos en lo que sigue se describe a modo de ejemplo la presente invención, sin que ésta, cuyo alcance de aplicación resulta de la descripción completa y de las reivindicaciones, deba limitarse a las formas de realización mencionadas en los Ejemplos.

Ejemplos:

Lista de las sustancias empleadas:

- cera de parafina sintética = ceras usuales en el comercio con una temperatura de solidificación de 50 a 100ºC,
- estearato de magnesio,
- Pionier® 2071 T = aceite blanco técnico, pobre en componentes aromáticos, fabricante: Hansen & Rosenthal KG,
- Kosmos® 19 = dilaurato de dibutilestaño (DBTL), fabricante: Degussa GmbH,
- DC® 190 = polietersiloxano, fabricante: Air Productos Inc.,
- Desmophen® PU 21IK01 = polieterpoliol, fabricante: Bayer AG,
- Tegoamin® TA 33, fabricante: Degussa GmbH,
- Tegoamin® AS-1, fabricante: Degussa GmbH,
- Tegostab® EP-K-38 = siloxano organo-modificado, fabricante: Degussa GmbH,
- Suprasec® 2412 = 4,4'-diisocianato de difenilmetano, fabricante: Huntsman Inc..

Ejemplo 1:

Agente de desmoldeo de acuerdo con la invención, exento de VOC

80,0% en peso de cera de parafina sintética (punto de solidificación 95ºC) y 5,0% en peso de estearato de magnesio se funden y se mezclan con 5,0% en peso de Pionier® 2071 T. La masa fundida cérea se mezcla con agitación con 5,0% en peso de Kosmos® 19 y 5,0% en peso de DC® 190.

Ejemplo 2:

Agente de desmoldeo de acuerdo con la invención, exento de VOC

90,0% en peso de cera de parafina sintética (punto de solidificación 100ºC) y 5,0% en peso de estearato de magnesio se funden y se mezclan con 5,0% en peso de Pionier® 2071 T.

Ejemplo Comparativo A:

Agente de desmoldeo con contenido en VOC clásico

4,5% en peso de cera de parafina sintética (punto de solidificación 95ºC) y 0,5% en peso de estearato de magnesio se funden y se mezclan con 45% en peso de isoparafina (punto de inflamación 56ºC). 48,5% en peso de isoparafina (punto de inflamación 56ºC) se mezclan con 0,5% en peso de Kosmos® 19 y 1% en peso de DC® 190 y se añaden con agitación a la dispersión cérea.

Ensayos para la acción de desmoldeo:

Los agentes de desmoldeo conformes a los Ejemplos 1 y 2 así como conforme al Ejemplo Comparativo A se rocían por medio de una boquilla de 0,5 mm en cantidades cercanas a la práctica de 10 g/m^2 sobre placas de metal de ensayo y se esponja un sistema de poliuretano esponjable consistente en 100 partes de Desmophen® PU 21IK01, 3,5 partes de agua, 0,4 partes de Tegoamin® TA 33, 0,25 partes de Tegoamin® AS-1, 0,7 partes de dietanolamina,

0,5 partes de Tegostab® EP-K-38, 0,2 partes de ácido acético (al 60% en agua), 63,5 partes de Suprasec® 2412 sobre estas placas en un molde de caja a 55ºC.

Después del curado (10 minutos), las placas de metal se desprendieron de la espuma utilizando un dinamómetro, con el fin de medir una magnitud para la acción de desmoldeo. Los resultados están recopilados en la Tabla 1.

Tabla 1:
Resultados de la determinación de la acción de desmoldeo

Agente de desmoldeo según el Ejemplo	Evaluación de la superficie de la espuma	Fuerza para desprender la placa metálica de la espuma [kg]
1	abierta de finos poros, seca	2
2	abierta de finos poros, seca	2
A	abierta de finos poros, seca	2

Tal como se puede observar por la Tabla anterior, los agentes de desmoldeo exentos de VOC de acuerdo con la invención cumplen los requisitos en lo referente a la acción de desmoldeo y las propiedades de los poros de las piezas de espuma. En virtud de su ausencia de VOC presentan claras ventajas con respecto al agente de desmoldeo A a base de disolventes clásicos.

REIVINDICACIONES

1. Agentes de desmoldeo para la producción de cuerpos moldeados de poliuretano, que contienen

A) al menos una cera desmoldeante, y
B) al menos un aceite desmoldeante, y
C) eventualmente otros coadyuvantes y aditivos,

con la condición de que el agente de desmoldeo no presente agua ni disolventes orgánicos volátiles que presenten una temperatura de ebullición de < 250ºC o una presión de vapor a 293,15 Kelvin de > 0,01 kilopascales, y que el aceite desmoldeante esté esencialmente exento de hidrocarburos insaturados.

2. Agente de desmoldeo según la reivindicación 1, que contiene
A) al menos una cera desmoldeante, elegida de ceras líquidas, sólidas, naturales o sintéticas, que también pueden estar oxidadas y/o parcialmente saponificadas, ésteres de ácidos carboxílicos con alcoholes o alcoholes grasos y/o jabones de metales de ácidos grasos.
B) al menos un aceite desmoldeante, elegido de hidrocarburos líquidos o líquidos y viscosos a la temperatura ambiente, hidrocarburos oligómeros y/o polímeros saturados y aceites de silicona que eventualmente pueden estar sustituidos con radicales hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, y
C) eventualmente otros coadyuvantes y aditivos,
con la condición de que el agente de desmoldeo no presente disolventes orgánicos volátiles que presenten una temperatura de ebullición de < 250ºC o una presión de vapor a 293,15 Kelvin de > 0,01 kilopascales.

3. Agente de desmoldeo según la reivindicación 1 ó 2, que se compone de
A) 50 a 99,5% en peso de cera desmoldeante, y
B) 0,5 a 50% en peso de aceite desmoldeante, y
C) eventualmente otros coadyuvantes y aditivos.

4. Agente de desmoldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que como cera desmoldeante presenta una cera de parafina sintética.

5. Agente de desmoldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que como aceite desmoldeante presenta un hidrocarburo con una presión de vapor a 293,15 Kelvin de ≤ 0,01 kilopascales.

6. Uso del agente de desmoldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, para la producción de cuerpos moldeados de poliuretano.