

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 982**

51 Int. Cl.:

**B29C 33/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2004** **E 04021182 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016** **EP 1516711**

54 Título: **Agente de desmoldeo, piezas moldeadas de plástico y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

**18.09.2003 DE 10343099**

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

**11.05.2017**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**HAAS, PETER y  
SCHNEIDER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 611 982 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 de desmoldeo, piezas moldeadas de plástico y procedimiento para su fabricación

La presente invención se refiere a agentes de desmoldeo y a piezas moldeadas de plástico con un bajo contenido de sustancias nocivas y a un procedimiento para su fabricación usando aditivos particulares, los cuales reducen la concentración de sustancias potencialmente dañinas para la salud, indeseables en la zona de borde y sobre la superficie de la pieza moldeada, sin influir de manera adversa sobre las otras propiedades mecánicas.

Las sustancias sintéticas de alto peso molecular (polímeros) tales como, por ejemplo, plásticos, resinas sintéticas, fibras y elastómeros, juegan un papel excepcionalmente importante en la industria. Los plásticos son procesados, por ejemplo, mediante la conformación en frío o en caliente, en particular mediante laminación, moldeo por inyección o moldeo a presión. En el "proceso de moldeo a presión en caliente", el material se introduce en la prensa como comprimido o granulado y se calienta; el material, el cual se ha vuelto maleable, llena exactamente todos los espacios huecos del molde o de la prensa y retiene su forma después del enfriamiento. Las películas se cuelan, por ejemplo, mediante procesamiento de soluciones. La fabricación de piezas moldeadas de plástico también puede realizarse mediante procesamiento de polímeros acabados en la forma de granulado o similares también mediante reacción de mezclas de reacción. Por ejemplo, la mayoría de poliuretanos, en particular espumas de poliuretano, se preparan mediante el procedimiento de una etapa o una dosis, en el cual los componentes de materia prima empleados se dosifican y se mezclan exactamente de acuerdo con una receta predeterminada y la mezcla reactiva formada luego se introduce desde la cámara mezcladora a los dispositivos de conformación. Otro procedimiento es el procedimiento de dos etapas o procedimiento de prepolímero, el cual es importante, por ejemplo, para la preparación de elastómeros.

Durante la fabricación de piezas moldeadas de plástico, la reformación de monómeros puede ocurrir debido a la escisión térmica del polímero. En el caso de numerosos polímeros, estos monómeros usualmente muy reactivos deben ser clasificados como dañinos para la salud. Además, la pieza moldeada también puede contener cantidades muy pequeñas de otros subproductos de reacción o productos de escisión o aditivos, tales como catalizadores, estabilizadores, emulsionantes, agentes expansores, etcétera, los cuales pueden ser dañinos para la salud.

Por razones de protección de la salud, es deseable mantener la concentración de estas sustancias potencialmente dañinas para la salud tan baja como sea posible. Para esto se han propuesto varios procedimientos. Además de la eliminación de las sustancias indeseables mediante el tratamiento posterior de la pieza moldeada, el cual es consumidor de tiempo e incrementa los costos de fabricación, se recomienda sobre todo la adición a la mezcla de reacción o al polímero, durante el procesamiento, de sustancias que se unen químicamente a las sustancias indeseables.

La enseñanza de GB-A 1 565 124 es adicionar un denominado compuesto captador para aminas aromáticas, específicamente TDA (toluendiamina, diaminotolueno) a los compuestos reactivos, individuales en la fabricación de espumas de poliuretano. Se puede observar a partir de los ejemplos que la adición del 0,5 al 8 % en peso de diisocianatos alifáticos es especialmente efectiva aunque solo la adición de  $\geq 5$  % en peso de diisocianatos alifáticos, costosos revela éxitos significativos. Sin embargo, la adición de contenidos considerables de poliisocianatos alifáticos influye de manera adversa al mismo tiempo en las propiedades mecánicas y físicas de las espumas de poliuretano a base de poliisocianatos aromáticos.

De los documentos DE-A 199 19 826, DE-A 199 19 827, DE-A 199 28 675, DE-A 199 28 676, DE-A 199 28 687, DE-A 199 28 688 y DE-A 199 28 689 resulta un gran número de aditivos o coadyuvantes menos costosos de varias clases de compuestos químicos, los cuales se dice que reducen la formación intermedia de diaminas aromáticas, primarias, tales como TDA o MDA (metilendifenilendiamina) durante la fabricación de espumas flexibles de poliuretano. También aquí se adiciona del 1 al 6 % en peso del coadyuvante a los componentes reactivos.

Una desventaja general de la adición de coadyuvantes de este tipo, los cuales actúan como "captadores" para las sustancias indeseables en la formulación del plástico, consiste en la ocurrencia de cambios significativos en la especificación mecánica o químico-física del producto final, lo que hace necesario eventualmente un desarrollo nuevo o adicional de la composición de la formulación o de la materia prima del polímero. Esto se aplica todavía más cuando deben adicionarse usualmente cantidades considerables del coadyuvante para eliminar de manera eficaz las sustancias indeseables.

En la fabricación de piezas moldeadas de plástico, las interacciones ocurren en la zona de contacto entre la masa de plástico y la pared del molde, de manera que la composición del plástico en esta zona de borde (piel) difiera de la composición en la región interior (núcleo) - en algunos casos solo en el rango de cantidades muy pequeñas. Por ejemplo, inmediatamente después de la preparación de los productos de poliadición de poliisocianato a base de poliisocianatos aromáticos, las aminas aromáticas en las cuales se basa químicamente el poliisocianato usado pueden detectarse en la espuma en concentraciones traza. Estas aminas aromáticas se producen indirectamente de manera formal mediante hidrólisis de los grupos isocianato del poliisocianato usado con liberación de dióxido de carbono. En las espumas moldeables flexibles de poliuretano, el contenido de estas aminas aromáticas en la zona de borde (piel) es más alto que en el interior de la pieza moldeada (núcleo).

Por lo tanto, es particularmente importante reducir la concentración de las sustancias indeseables en la zona de borde de la pieza moldeada de plástico. Esto también es necesario debido a que las superficies de las piezas moldeadas de plástico, especialmente en el caso de objetos de uso diario, son las superficies de contacto inmediatas para el procesador y también posteriormente para el usuario.

5 Se sabe (documento WO 03/045656) que la concentración de sustancias en particular potencialmente dañinas para la salud, indeseables sobre las superficies y en la zona de borde de las piezas moldeadas de plástico, puede reducirse de manera eficaz si se usan en la fabricación de piezas moldeadas agentes de desmoldeo que contienen uno o varios aditivos, los cuales reaccionan con las sustancias indeseables y así actúan como "captadores" para estas sustancias indeseables.

10 Si bien se reducen los contenidos de componente de amina en la zona de borde mediante las composiciones de agente de desmoldeo descritas en el documento WO 03/045656, sin embargo todavía están presentes en un grado considerable.

15 El documento DE-A 3904810 divulga un procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas de plástico a partir de poliuretano mediante reacción de una composición que contiene un agente de desmoldeo interno. El agente de desmoldeo interno está constituido por (A) una mezcla que está constituida por i) una amina orgánica, (ii) una cetimina y (iii) una sal metálica del ácido esteárico y (B) al menos un ácido monocarboxílico y/o dicarboxílico orgánico o un anhídrido de ácido carboxílico. El agente de desmoldeo interno es parte constituyente del componente polioli.

20 El documento EP-A 0 218 175 divulga un procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas de plástico a partir de poliuretano mediante reacción de una composición que contiene un agente de desmoldeo interno. El agente de desmoldeo interno está constituido por (A) una mezcla de i) una amina orgánica y/o lactama cíclica, (ii) una sal metálica de ácido esteárico y/o ácido isoesteárico, (iii) una sal metálica de un ácido monocarboxílico y/o dicarboxílico orgánico y (B) al menos un ácido monocarboxílico y/o dicarboxílico orgánico o de un anhídrido de ácido carboxílico. La composición del agente de desmoldeo interno o el agente de desmoldeo interno preparado por separado es parte constituyente del componente polioli.

25 Por tanto, el objetivo era reducir a ser posible de manera completa el contenido de componentes de amina, en particular en la zona de borde de piezas moldeadas de plástico sin influir de manera adversa en las propiedades mecánicas/físicas de las piezas moldeadas.

30 El objetivo pudo solucionarse debido a que se añaden aditivos particulares al componente de isocianato durante la preparación del poliuretano o se usan como agente de desmoldeo o como aditivo en el agente de desmoldeo y en el componente isocianato durante la fabricación de la pieza moldeada.

Un objeto de la invención son piezas moldeadas de plástico a partir de poliuretano, que contienen amidas de ácido carboxílico en la zona de borde.

35 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas de plástico a partir de poliuretano, en el que a) el molde se trata previamente con un agente de desmoldeo externo, b) en el molde pretratado se introduce la cantidad necesaria para la formación de la pieza moldeada de componentes de reacción y coadyuvantes y aditivos, en el que el componente isocianato contiene del 1 al 10 % en peso de al menos un componente (X) del grupo constituido por anhídridos de ácidos carboxílicos con restos de hidrocarburo iguales o diferentes, en el que al menos uno de los restos de hidrocarburo tiene de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 40 átomos de carbono, y polianhídridos de ácidos carboxílicos y ácidos policarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos, con restos de hidrocarburo iguales o diferentes, en el que al menos uno de los restos de hidrocarburo tiene de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 40 átomos de carbono, y se forma la pieza moldeada, y (c) la pieza moldeada formada se saca a continuación del molde.

45 Además otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas de plástico a partir de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se añade al agente de desmoldeo externo en la etapa de procedimiento a) al menos un componente (X) del grupo constituido por anhídridos de ácidos carboxílicos con restos de hidrocarburo iguales o diferentes, en el que al menos uno de los restos de hidrocarburo tiene de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 40 átomos de carbono, y polianhídridos de ácidos carboxílicos y ácidos policarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos, con restos de hidrocarburo iguales o diferentes, en el que al menos uno de los restos de hidrocarburo tiene de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 40 átomos de carbono.

Otro objeto de la invención es también el uso del componente (X) como agente de desmoldeo externo o como parte de un agente de desmoldeo externo y como aditivo para el componente isocianato en la fabricación de piezas moldeadas de poliuretano.

55 Los anhídridos se derivan en particular de ácido oleico, ácido linoleico, ácido ricinoleico, resina de resinas celulósicas, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido graso de aceite de soja, ácido cerótico y ácido montana. El resto de hidrocarburo adicional del anhídrido puede presentar una cadena de carbono más corta y se puede derivar, por ejemplo, de ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido benzoico, etcétera. Los anhídridos con los ácidos

de fósforo, azufre o ácido carbónico también son posibles. Para procedimientos en los cuales el plástico se procesa sobre superficies de conformación (moldes a presión, rodillos, etcétera), es importante que el producto final pueda separarse de la superficie o pueda desprenderse del molde sin ningún daño. Por lo tanto, las superficies de conformación se revisten con un agente de desmoldeo entre los pasos de procesamiento individuales (en el caso de moldes) o continuamente (en el caso de rodillos). Esto impide que la pieza moldeada de plástico se adhiera a la superficie de conformación.

De acuerdo con la invención, uno o varios componentes (X) que actúan como "captadores" con respecto a las sustancias que se producen de manera intermedia indeseablemente, por ejemplo en el caso de espumas moldeables flexibles de poliuretano unidas químicamente a aminas aromáticas en la zona de borde, se pueden adicionar a un agente de desmoldeo comercialmente disponible. Pudo determinarse de manera sorprendente que estos agentes de desmoldeo modificados suprimen la formación de estas sustancias indeseables en la zona de borde de piezas moldeadas de plástico de manera eficaz y de manera casi cuantitativa, reteniendo la acción original del agente de desmoldeo (lo que asegura la capacidad de desmoldeo, es decir la extracción libre de daños de la pieza moldeada de plástico del molde y la estructura porosa, deseada). En particular pueden reducirse claramente así, durante la fabricación de espumas moldeables flexibles de poliuretano, las altas concentraciones de aminas aromáticas en la piel comparadas con el núcleo tanto directamente después de la fabricación como después del almacenamiento.

Debido a que la estructura celular no se deteriora por los aditivos mencionados (componente X), estos aditivos también se pueden usar en el componente polioliol y/o el componente isocianato.

Los aditivos también se pueden usar en la preparación de productos de poliadición de poliuretano sin agentes de desmoldeo externos, adicionales.

Los aditivos usados de acuerdo con la invención tienen una estructura simétrica o asimétrica, tal como por ejemplo anhídrido de ácido oleico, anhídrido de ácido esteárico, poli(anhídrido de ácido ricinoleico), anhídrido de ácido oleico, anhídrido de ácido adípico-ácido oleico, anhídrido de ácido oleico-ácido acético, éster de poli(anhídrido de ácido adípico-ácido ricinoleico), anhídrido de oleilacetilo, anhídrido de oleilformilo, anhídrido de oleilbenzoílo, anhídrido de ácido acetilesteárico, anhídrido de montanoílo de ácido acético, éster acetílico de anhídrido de ácido acético-ácido ricinoleico, anhídridos de ésteres a base de ácidos dicarboxílicos, tales como ácido adípico y ácidos monocarboxílicos, tales como ácido oleico o ácido ricinoleico o anhídrido de ácido maleico-ácido oleico.

También se pueden usar los anhídridos a base de al menos un ácido carboxílico de cadena larga y ácido carbónico o ácido pirocarbónico, tal como carbonato de dioleílo, pirocarbonato de dioleílo, carbonato de oleil-acetilo y pirocarbonato de oleil-acetilo.

Los poliuretanos se preparan a partir de poliisocianatos y polieterpolioles de cadena larga, los cuales se preparan por medio de poliadición catalizada por bases o por medio de catálisis de DMC (documento EP-A 1 194 468), con el uso conjunto de agentes expansores, catalizadores, estabilizadores y, opcionalmente, coadyuvantes y aditivos adicionales.

Además de los polieterpolioles de cadena larga pueden usarse en la formulación de polioliol para la preparación de los poliuretanos otros compuestos que contienen grupos hidroxilo (polioles). Estos polioles en sí conocidos se describen en detalle, por ejemplo, en Gum, Riese & Ulrich (eds.): "Reaction Polymers", Hanser Verlag, Múnich 1992, páginas 66-96 y G. Oertel (eds.): "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Hanser Verlag, Múnich 1993, páginas 57-75. Ejemplos de polioles adecuados deben encontrarse en las referencias bibliográficas mencionadas y en los documentos US-A 3 652 639, US-A 4 421 872 y US-A 4 310 632.

Los polioles usados preferentemente son polieterpolioles (en particular poli(oxialquilen)-polioles) y poliesterpolioles.

Los polieterpolioles se preparan según procedimientos conocidos, preferentemente por medio de la poliadición catalizada por bases de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores, polifuncionales que presentan átomos de hidrógeno activos, tales como por ejemplo alcoholes o aminas. A modo de ejemplo se mencionan: etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol, hexametilenglicol, bisfenol A, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, almidón degradado, agua, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, anilina, bencilamina, o- y p-toluidina,  $\alpha,\beta$ -naftilamina, amoníaco, etilendiamina, propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3- 1,4- 1,5- y/o 1,6-hexametilendiamina, o-, m- y p- fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluilendiamina, 2,2'-, 2,4- y 4,4'-diaminodifenilmetano y dietilendiamina.

Como óxidos de alquileo se usan preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos. La incorporación de las cadenas de poliéter mediante alcoxilación puede realizarse solo con un epóxido monomérico, pero también puede realizarse también de manera estadística o también a modo de bloques con dos o tres diferentes epóxidos monoméricos.

Los procedimientos para la preparación de estos polieterpolioles se describen en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", en "Reaction Polymers" y por ejemplo en los documentos US-A 1 922 451, US-A 2 674 619, US-A 1 922 459, US-A 3 190 927 y US-A 3 346 557.

Estos polieterpolioles también se pueden usar para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano con el uso conjunto de polioles que contienen materiales de relleno, tales como por ejemplo, polioles poliméricos (copolímeros de estireno/acrilonitrilo) o polioles de dispersión de poliurea, etcétera.

5 Los procedimientos para la preparación de poliesterpolioles también son bien conocidos y se describen, por ejemplo, en las dos referencias bibliográficas mencionadas anteriormente ("Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", "Reaction Polymers"). Los poliesterpolioles se preparan en general mediante policondensación de ácidos carboxílicos polifuncionales o derivados de los mismos, tales como por ejemplo, cloruros o anhídridos de ácido, con compuestos de hidroxilo polifuncionales.

10 Como ácidos carboxílicos polifuncionales pueden usarse por ejemplo: ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido fumárico o ácido maleico.

Como compuestos de hidroxilo polifuncionales pueden usarse por ejemplo: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, trietilolpropano o glicerol.

15 Además, la preparación de los poliesterpolioles también se puede realizar mediante polimerización con apertura de anillos de lactonas (por ejemplo, caprolactona) con dioles y/o trioles como iniciadores.

20 Un componente de reticulación se puede agregar adicionalmente en la preparación de los poliuretanos de acuerdo con la invención. Como agentes de reticulación de este tipo pueden usarse dietanolamina, trietanolamina, glicerol, trimetilolpropano (TMP), aductos de estos compuestos de reticulación con óxido de etileno y/u óxido de propileno que tienen un índice de OH de < 1,000 o también glicoles que tienen un peso molecular promedio en número de  $\leq$  1,000. Se prefieren especialmente trietanolamina, glicerol, TMP o aductos de OE y/o OP de bajo peso molecular de los mismos.

25 Además, se pueden agregar opcionalmente coadyuvantes, aditivos y/o agentes ignífugos conocidos. Por coadyuvantes se entiende a este respecto, en particular, catalizadores y estabilizadores en sí conocidos. Como agentes ignífugos puede usarse, por ejemplo, melamina.

30 Los catalizadores que se deben adicionar opcionalmente son en sí conocidos. A modo de ejemplo se mencionan aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etil-morfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, pentametildietilentriamina y homólogos superiores (documentos DE-A 26 24 527 y DE-A 26 24 528), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, N-metil-N'dimetilaminoetil-piperazina, bis(dimetilaminoalquil)-piperazinas (documento DE-A 26 36 787), N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilbencilamina, adipato de bis(N,N-dietilaminoetilo), N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil- $\beta$ -fenil-etil-amina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, amidinas monocíclicas y bicíclicas (documento DE-A 17 20 633), éteres bis(dialquilamino)alquílicos (documentos US-A 3 330 782, DE-A 10 30 558, DE-A 18 04 361 y DE-A 26 18 280) así como también aminas terciarias que contienen grupos amida (preferentemente grupos formamida), de acuerdo con los documentos DE-A 35 25 23 633 y DE-A 27 32 292. Como catalizadores se tienen en cuenta también bases de Mannich en sí conocidas, de aminas secundarias por ejemplo dimetilamina y aldehídos, preferentemente formaldehído o cetonas, tales como acetona, metiletilcetona o ciclohexanona y fenoles, tales como fenol, nonilfenol o bisfenoles. Las aminas terciarias que contienen átomos de hidrógeno, los cuales son activos frente a grupos isocianato y se pueden usar como un catalizador, son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, los productos de reacción de los mismos con óxidos de alquileo, tales como óxido de propileno y/u óxido de etileno, así como aminas secundarias-terciarias de acuerdo con el documento DE-A 27 32 292. Como catalizadores se tienen en cuenta además sila-aminas con enlaces de carbono-silicio tales como se describen en, por ejemplo, el documento DE-A 12 29 290, por ejemplo 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietilaminometiltetrametildisiloxano. Como catalizadores se tienen en consideración también bases que contienen 45 nitrógeno, tales como hidróxidos de tetraalquilamonio y, además, hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido de sodio, fenolatos alcalinos, tales como fenolato de sodio o alcoholatos alcalinos, tales como metilato de sodio. Las hexahidrotiazinas también se pueden usar como catalizadores (documento DE-A 17 69 043). La reacción entre los grupos NCO y los átomos de hidrógeno activos Zerewitinoff también se acelera mucho mediante lactamas y azalactamas, formándose primero un asociado entre la lactama y el compuesto con el hidrógeno ácido. Estos asociados y su acción catalítica se describen en los documentos DE-A 20 62 286, DE-A 20 62 289, DE-A 21 17 576, DE-A 21 29 198, DE-A 23 30 175 y DE-A 23 30 211. De acuerdo con la invención pueden usarse también 50 compuestos organometálicos, en particular compuestos orgánicos de estaño, como catalizadores. Como compuestos de organoestaño se tienen en consideración además de compuestos que contienen azufre, tales como mercaptida de di-n-octil-estaño (documentos DE-A 17 69 367; US-A 3 645 927), preferentemente sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexanoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y compuestos de estaño (IV), por ejemplo óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño. Todos los catalizadores mencionados anteriormente pueden usarse, por supuesto, como mezclas. Las combinaciones de 55 compuestos organometálicos y amidinas, aminopiridinas o hidrazinopiridinas (documentos DE-A 24 34 185, DE-A 26 01 082 y DE-A 26 03 834) son de interés particular en este contexto. Los catalizadores comúnmente llamados

poliméricos, tal como se describe en el documento DE-A 42 18 840, también se pueden usar como catalizadores. Estos catalizadores son productos de reacción, en la forma de sales alcalinas, de alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior con pesos moleculares (en promedio en número) de 92 a 1.000 con anhídridos de ácido carboxílico intramoleculares. Los productos de reacción tienen (como un promedio estadístico) al menos 2, preferentemente de 2 a 5 grupos hidroxilo y al menos 0,5, preferentemente de 1,0 a 4 grupos carboxilato, siendo los contraiones para los grupos carboxilato cationes alcalinos. Como se puede observar a partir del contenido de grupos carboxilato, los "productos de reacción" de los componentes de partida también pueden ser mezclas de productos de reacción verdaderos con cantidades en exceso de alcoholes. Los alcoholes polihidroxilados adecuados para la preparación de los productos de reacción son, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, sorbitol, pentaeritritol, mezclas de estos alcoholes polihidroxilados, productos de alcoxilación de alcoholes que tienen pesos moleculares (promedio en número) de 92 a 1.000 o de mezclas de estos alcoholes, usándose óxido de propileno y/u óxido de etileno en cualquier secuencia deseada o en una mezcla, pero de preferencia exclusivamente óxido de propileno, en la alcoxilación. Los anhídridos de ácido carboxílico intramoleculares, adecuados para la preparación de los productos de reacción son, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido piromelítico o cualquier mezcla deseada de estos anhídridos. En particular, el anhídrido de ácido maleico se usa preferentemente. Otros representantes de catalizadores que van a usarse así como detalles del modo de acción de los catalizadores se describen en Vieweg und Höchtlen (eds.): Kunststoff-Handbuch, volumen VII, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1966, páginas 96-102.

Los catalizadores se usan por regla general en cantidades de aproximadamente el 0,001 al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos frente a isocianatos.

Otros aditivos usados opcionalmente son aditivos de superficie activa, tales como emulsionantes y estabilizadores de espuma. Como emulsionantes se tienen en cuenta, por ejemplo, las sales de sodio de sulfonatos de aceite de ricino o sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina de ácido oleico o dietanolamina de ácido esteárico. Las sales alcalinas o de amonio de ácidos sulfónicos, tales como, por ejemplo, de ácido dodecylbencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico o de ácidos grasos tales como ácido ricinoleico o de ácidos grasos poliméricos pueden usarse conjuntamente también como aditivos de superficie activa.

Como estabilizadores de espuma se usan, sobre todo, polietersiloxanos, especialmente representantes solubles en agua. Estos compuestos se incorporan en general de tal manera que un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno se une a un resto de polidimetilsiloxano. Estos estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 2 834 748, US-A 2 917 480 y US-A 3 629 308. Los copolímeros de polisiloxano/polioxialquileño que están ramificados varias veces por medio de grupos alofanato, de acuerdo con el documento DE-A 25 58 523, son de interés particular.

Otros aditivos posibles son retardantes de la reacción, por ejemplo sustancias que reaccionan de manera ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánico y, además, reguladores de células en sí conocidos, tales como parafina o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos o materias colorantes en sí conocidos y agentes ignífugos, por ejemplo, fosfato de tricloroetilo, fosfato de tricresilo o fosfato y polifosfato de amonio, además estabilizadores contra afluencias de envejecimiento y alteración por agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias que actúan fungistática y bacteriostáticamente así como materiales de relleno, tales como sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de carbono o creta lavada.

Otros ejemplos de aditivos de superficie activa y estabilizadores de espuma así como también reguladores de células, retardantes de reacción, estabilizadores, sustancias de combustión lenta, plastificantes, materias colorantes y materiales de relleno así como también sustancias activas fungistática y bacteriostáticamente, las cuales van a usarse de manera conjunta opcionalmente de acuerdo con la invención, y los detalles del modo de uso y de acción de estos aditivos se describen en Vieweg und Höchtlen (eds.): Kunststoff-Handbuch, volumen VII, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1966, páginas 103-113.

Como componente de agente expansor que va a usarse eventualmente son posibles agentes expansores conocidos en la fabricación de espumas de poliuretano. Como agentes expansores orgánicos se tienen en cuenta, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos sustituidos con halógeno, tales como cloruro de metileno, cloroforno, cloruro de etilideno, cloruro de vinilideno, monofluorotriclorometano, clorodifluorometano y diclorodifluorometano, además butano, hexano, heptano o éter dietílico, como agentes expansores inorgánicos se tienen en cuenta, por ejemplo, aire, CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>O. Una acción de expansión también se puede lograr mediante la adición de compuestos, los cuales se descomponen a temperaturas superiores a la temperatura ambiente con la eliminación de gases, por ejemplo de nitrógeno, por ejemplo compuestos azoicos, tales como azodicarboxamida o nitrilo de ácido azoisobutírico. De manera especialmente preferente se usan como agentes expansores fluoroalcanos que contienen hidrógeno (HFCKW's) y los alcanos inferiores, tales como, por ejemplo, butano, pentano, isopentano, ciclopentano, hexano, isohexano, opcionalmente en una mezcla entre sí y/o con la adición de agua. Otros ejemplos de agentes expansores y los detalles del uso de los mismos se describen en Vieweg und Höchtlen (eds.): Kunststoff-Handbuch, volumen VII, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1966, página 108 y siguientes, página 453 y siguientes y página 507 y siguientes. Preferentemente, sin embargo, el agua o el CO<sub>2</sub> es el único agente expansor. Como poliisocianatos se tienen en cuenta isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, preferentemente di- o

5 poliiisocianatos, tal como se describe en Justus Liebigs Annalen der Chemie 562 (1949) 75, por ejemplo aquellos de la fórmula  $Q(NCO)_n$ , en la cual n significa un número entero de 2 a 4, más preferentemente 2, y Q significa un resto de hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 18, preferentemente de 6 a 12 átomos de C, un resto de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 4 a 15, preferentemente de 5 a 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo aromático que  
 10 tiene de 6 a 15, preferentemente de 6 a 13 átomos de C o un resto de hidrocarburo aralifático que tiene de 8 a 15, preferentemente de 8 a 13 átomos de C. Los poliiisocianatos fácilmente accesibles de manera técnica son preferentemente, por ejemplo, 1,6-hexametilendiisocianato, isoforonadiisocianato (IPDI), 4,4'-díciclohexametenmetanodiisocianato ( $H_{12}$ -MDI) duroldiisocianato, 1,4-di-(isocianatometil)ciclohexano, 1,3-bis-(isocianato-1-metiletil)-benceno ("TMXDI"), 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato y cualquier mezcla deseable de estos  
 15 isómeros ("TDI", por ejemplo Desmodur<sup>®</sup> T80, Bayer AG), polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal como los preparados por la condensación de anilina-formaldehído y la fosgenación posterior ("MDI bruto", por ejemplo Desmodur<sup>®</sup> 44V20L, Bayer AG), poliiisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret ("poliiisocianatos modificados"), en particular aquellos poliiisocianatos modificados que se derivan de 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato o de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato o de 1,6-hexametilendiisocianato y/o isoforondiisocianato. Los di- y poliiisocianatos orgánicos se pueden usar individualmente o en la forma de sus mezclas. Son particularmente preferentes TMXDI y los diisocianatos cicloalifáticos, en particular IPDI, 1,4-di(isocianatometil)ciclohexano y  $H_{12}$ -MDI (por ejemplo, Desmodur<sup>®</sup> W, Bayer AG).

20 Los agentes de desmoldeo son aditivos de procesamiento, los cuales reducen las fuerzas de adhesión entre dos superficies adyacentes entre sí (por ejemplo, la pieza moldeada y el molde), es decir se impide su adherencia, formando el agente de desmoldeo entre las dos superficies una película que puede separarse fácilmente. Los agentes de desmoldeo se usan en forma de dispersiones (emulsiones o suspensiones), pulverizaciones, pastas, polvos y películas de agentes de desmoldeo usualmente secadas en estufa, permanentes. Para el procesamiento de plásticos y la fabricación de espumas moldeables, se usan sobre todo siliconas (en la forma de aceites, emulsiones  
 25 oleosas en agua, grasas, resinas), ceras (sustancialmente parafinas de origen natural o sintéticas con o sin grupos funcionales), jabones de metales, grasas y polímeros. Para la selección del mejor agente de desmoldeo en cada caso desde el punto de vista técnico de procesamiento, no solo es fundamental el conocimiento del sistema de PU necesario, también son importantes el tipo de material del molde, la naturaleza de las superficies del mismo y la geometría de la pieza moldeada.

30 Los agentes de desmoldeo adecuados pueden obtenerse comercialmente y se ofrecen, por ejemplo, de ACMOS Chemie GmbH & Co. (por ejemplo, Acmos<sup>®</sup> 180-52), de RATEC International GmbH (por ejemplo PURA<sup>®</sup> 1448H), de la empresa Gorapur (por ejemplo Gorapur<sup>®</sup> RT 835C, Gorapur<sup>®</sup> LK 149, Gorapur<sup>®</sup> LK 888, Gorapur<sup>®</sup> LH 525, Gorapur<sup>®</sup> LH 157A, Gorapur<sup>®</sup> RT 2130B, Gorapur<sup>®</sup> RT 1126B), de Marbo Italia S.A. (por ejemplo Marbo<sup>®</sup> WR 95101/A) y de Productos Concentrol S.A. (por ejemplo Concentrol<sup>®</sup> WB33A).

35 Si un agente de desmoldeo, el cual tiene al menos uno de los componentes (X) de acuerdo con la invención que tiene una estructura de anhídrido en un contenido del 10 % en peso hasta el 100 % en peso, preferentemente del 15 % en peso al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 % en peso al 90 % en peso, se usa en la fabricación de las piezas moldeadas de poliuretano, la zona de borde de la pieza moldeada tiene una concentración casi no detectable de la amina aromática en la cual está basado químicamente el poliiisocianato usado. Estos  
 40 componentes (X) han probado ser efectivos especialmente en la fabricación de piezas moldeadas de espuma flexible de poliuretano en los cuales los poliiisocianatos aromáticos se usan como componente isocianato.

45 El procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas de plástico, preferentemente de piezas moldeadas de plástico de plásticos reactivos, en particular poliuretanos, en particular preferentemente de espumas moldeables de poliuretano, en particular espumas moldeables flexibles de poliuretano y espuma integral, se realiza en particular preferentemente de tal manera que

(a) el molde se trata previamente con el agente de desmoldeo de acuerdo con la invención,

(b) se introduce en el molde tratado previamente la masa de plástico necesaria para la formación de la pieza moldeada y se forma la pieza moldeada, y

(c) se saca a continuación la pieza moldeada formada.

50 Los moldes adecuados para la fabricación de piezas moldeadas de plástico los conoce en principio el experto. Por regla general están compuestos éstos de metal, por ejemplo acero (por ejemplo chapa negra), aleación de colada fina o aluminio (por ejemplo aluminio laminado o colada de aluminio) o de plástico (por ejemplo resina epoxídica o poliéster reforzado con fibras). Las piezas moldeadas pueden fabricarse en moldes calentados o no calentados, abiertos o cerrados, dependiendo del plástico usado y la pieza moldeada que va a fabricarse.

55 El tratamiento del molde con el agente de desmoldeo de acuerdo con la invención se realiza de manera conocida en principio para el experto, por ejemplo mediante pulverización, con aire comprimido dentro del molde abierto, o mediante aplicación con brocha, esponja o tela. La cantidad del agente de desmoldeo es menos importante que sea una aplicación uniforme.

En el molde tratado previamente se introduce la masa de plástico necesaria para la formación de la pieza moldeada y se forma la pieza moldeada. Esto se efectúa mediante los procedimientos familiares para el experto. Para la fabricación de espumas, por ejemplo espumas de PUR, espumas de poliestireno (EPS), espumas de copolímero de estireno, espumas poliisocianurato, espumas de policarbodiimida, espumas de PVC, espumas de policarbonato, 5 espumas de poliolefina, espumas de polimetacrilimida, espumas de poliamida, espumas de ABS y espumas de resina fenólica y de urea (espumas UF), son adecuados sobre todo el moldeo por inyección, moldeo por inyección de reacción (RIM o RRIM) y moldeo por soplado o soplado de películas.

La invención se explicará en mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos.

**Ejemplos**

10 Para determinar la concentración de aminas aromáticas sobre la superficie de las piezas moldeadas de espuma moldeable flexible de poliuretano, la zona de la piel (la capa de borde, 1 mm de espesor) se separó de las piezas moldeadas recién fabricadas después de un tiempo de almacenamiento definido (almacenamiento en la oscuridad y en contacto con el aire) y se analizó por medio del procedimiento de detección ISOPA I.I.I. para determinar TDA (ISOPA I.I.I. ref. 11397, “robust method for the determination of toluene diamine content of flexible foams”) y MDA (ISOPA I.I.I. ref. 11399 “robust method for the determination of the diaminodiphenylmethane content of flexible polyurethane foams”). Los contenidos de TDA y MDA establecidos en los ejemplos corresponden a los contenidos absolutos (en ppm) en la capa de borde de la pieza moldeada de espuma.

**Receta estándar AA**

Fabricación de una espuma moldeable flexible de poliuretano a base de MDI:

- 20 Una mezcla de polioles (componente A) se preparó a partir de las sustancias de inicio descritas a continuación:
- 50 partes en peso de un polieterpoliol que tiene un índice de hidroxilo (OHZ) de 35 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,6 y una relación de óxido de etileno (OE)/óxido de propileno (OP) de 14/86 con un 75 % de grupos OH primarios.
  - 25 50 partes en peso de un polieterpoliol que tiene un índice de hidroxilo (OHZ) de 28 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,4 y una relación de óxido de etileno (OE)/óxido de propileno (OP) de 14/86 con el 80 % de grupos OH primarios
  - 3,45 partes en peso de agua
  - 0,26 partes en peso de catalizador expansor (Dabco® BL-11, Air Products)
  - 0,35 partes en peso de catalizador de gel (Dabco® 33LV, Air Products)
  - 30 0,53 partes en peso de dietanolamina (DEOA)
  - 0,3 partes en peso de estabilizador de silicona (Tegostab® B 8715LF, Degussa-Goldschmidt AG)
  - 1,5 partes en peso de un polieterpoliol que tiene un índice de hidroxilo (OHZ) de 37 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,9 y una relación de óxido de etileno (OE)/óxido de propileno (OP) de 72/28 con un 80 % de grupos OH primarios.
- 35 Este componente A se mezcló a una temperatura de 25 °C con una mezcla del 18 % en peso de pMDI y del 82 % en peso de una mezcla de 2,4'-MDI y 4,4'-MDI en una relación de 2,3:1 (32,5 % en peso de contenido de NCO; componente B). Para la fabricación de piezas moldeadas, la mezcla se introdujo en un molde de 9,5 litros, en el cual se controló la temperatura a 60 °C y se trató con un agente de desmoldeo (Acmos® 180-52, ACMOS Chemie GmbH & Co.) y se formó la espuma ahí. La cantidad de la mezcla fue tal que las piezas moldeadas resultantes tuvieron una densidad de pieza moldeada de 55 kg/m<sup>3</sup>. Para la fabricación de piezas moldeadas con índice 80 (receta AA), la 40 relación en peso del componente A con el componente B fue 100:45. El molde se cerró con una tapa y se introdujo en una prensa o cierre para contrarrestar la presión de la formación de espuma y para mantener cerrado el molde. Después de 5 minutos, la tapa se separó y la espuma se trabajó mediante la compresión mecánica hasta que se abrieron las células de la espuma, es decir hasta que estaba libre de contracción.
- 45 Contenidos de MDA de la zona de la piel de las piezas moldeadas:

Estándar	Índice	4,4'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,4'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,2'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>	4,4'-MDA [ppm] <sup>b)</sup>	2,4'-MDA [ppm] <sup>b)</sup>	2,2'-MDA [ppm] <sup>b)</sup>
AA	80	1,8	63	5,4	0,3	5,4	0,9
a) tiempo de almacenamiento de 24 h							
b) tiempo de almacenamiento de 7 días							



## ES 2 611 982 T3

Propiedades mecánicas de las piezas moldeadas (medidas después de 7 días):

Estándar	Índice	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	CLD 4/40 [kPa]	Tensión de tracción [kPa]	Alargamiento de rotura [%]	DVR 50 % [%]	DVR 75 % [%]
AA	80	50,1	4,3	106	113	6,3	7,9

CLD 4/40: dureza por deformación, 4º ciclo con un 40 % de deformación de acuerdo con DIN EN ISO 3386-1-98. DVR: deformación permanente en un 50 % o 75 % de deformación (DIN EN ISO 1856). Tensión de tracción, alargamiento de rotura de acuerdo con DIN EN ISO 1798.

### Ejemplo 1

- 5 Se fabricaron de manera análoga a la receta estándar AA las piezas moldeadas de espuma flexible. En lugar de los agentes de desmoldeo comercialmente disponibles, el molde fue tratado previamente de manera convencional con una mezcla de la cantidad en % en peso de Acmos<sup>®</sup> 180-52 indicada en la tabla y la cantidad de % en peso del aditivo de acuerdo con la invención indicada en la tabla. Los resultados se resumen en las siguientes tablas.

Contenidos de MDA en la zona de la piel de las piezas moldeadas:

Ejemplo	Índice	Composición del agente de desmoldeo en % en peso		4,4'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,4'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,2'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>
		Acmos 180-52	AMF			
1a (comp.)	80	75	25 AMF 1	0,5	3,8	4,8
1b (comp.)	80	50	50 AMF1	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1c (comp.)	80	25	75 AMF5	< 0,2	1,6	2,4

AMF 1: captador de amina 1,  
AMF 5: captador de amina 5,  
<sup>a)</sup> tiempo de almacenamiento de 24 h  
(comp.): comparación

- 10 Propiedades mecánicas de las piezas moldeadas (medidas después de 7 días):

Ejemplo	Índice	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	CLD 4/40 [kPa]	Tensión de tracción [kPa]	Alargamiento de rotura [%]	DVR 50 % [%]	DVR 75 % [%]
1a (comp.)	80	52,3	4,6	112	118	6,1	7,8
1b (comp.)	80	51,4	4,4	108	122	6,3	8,1
1c (comp.)	80	51,8	4,5	106	124	6,3	8,0

CLD 4/40: dureza por deformación, 4º ciclo con un 40 % de deformación de acuerdo con DIN EN ISO 3386-1-98. DVR: deformación permanente en un 50 % o 75 % de deformación (DIN EN ISO 1856). Tensión de tracción, alargamiento de rotura de acuerdo con DIN EN ISO 1798.

- 15 El componente isocianato de la receta estándar AA se mezcló con un 1 % en peso de un captador de amina 2 (AMF 2) y se espumó, usándose como agente expansor Acmos<sup>®</sup> 180-52 habitual en el comercio. Para la fabricación de piezas moldeadas con índice 80 (estándar AA) asciende la relación en peso de componente A con respecto al componente B a 100:45,4. Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

Contenidos de MDA en la zona de borde de las piezas moldeadas (tiempo de almacenamiento de 24 h)

## ES 2 611 982 T3

Ejemplo	Índice	Composición del agente de desmoldeo en % en peso		4,4'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,4'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,2'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>
		Acmos 180-52	AMF			
1d	80 (MDI + 1 % de AMF 2)	100	-	< 0,2	21,5	6
AMF 2: captador de amina 2						

### Receta estándar BB

Fabricación de una espuma moldeable flexible de poliuretano a base de TDI:

5 Una mezcla de polioles (componente A) se preparó a partir de las sustancias de inicio descritas a continuación:

70 partes en peso de un poliol que tiene un índice de hidroxilo (OHZ) de 29 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 3,4 y una relación de óxido de etileno (OE)/óxido de propileno (OP) de 18/82 con un 85 % de grupos OH primarios.

10 30 partes en peso de un poliol que tiene un índice de hidroxilo (OHZ) de 20 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,7 y una relación de óxido de etileno (OE)/óxido de propileno (OP) de 20/80 con un 85 % de grupos OH primarios y un contenido de material de relleno (estireno polimerizado/acrilonitrilo en una relación de 7:4) del 43 % en peso.

3,0 partes en peso de agua

0,12 partes en peso de catalizador expansor (Dabco<sup>®</sup> BL-11, Air Products)

15 0,28 partes en peso de catalizador de gel (Dabco<sup>®</sup> 33LV, Air Products)

0,8 partes en peso de dietanolamina (DEOA)

0,8 partes en peso de estabilizador de silicona (Tegostab<sup>®</sup> B 8719LF, Degussa-Goldschmidt AG)

20 Este componente A se mezcló a una temperatura de 25 °C con TDI que tenía un contenido de NCO del 48,3 % en peso (componente B: Desmodur<sup>®</sup> T80, Bayer AG) . Para la fabricación de piezas moldeadas, la mezcla se introdujo en un molde de 9,5 litros, en el cual se controló la temperatura a 60 °C y se trató con un agente de desmoldeo (Acmos<sup>®</sup> 180-52, ACMOS Chemie GmbH & Co) y se formó la espuma ahí. La cantidad de la mezcla aquí fue tal que las piezas moldeadas resultantes tuvieron una densidad de pieza moldeada de 43 kg/m<sup>3</sup>. Para la fabricación de piezas moldeadas con índice 80 (estándar BB), la relación en peso del componente A con respecto al componente B ascendía a 100:27. El molde se cerró con una tapa y se introdujo en una prensa o cierre para contrarrestar la presión de la formación de espuma y para mantener cerrado el molde. Después de 6 minutos, la tapa se separó y la espuma se trabajó mediante la compresión mecánica hasta que se abrieron las células de la espuma, es decir hasta que estuvo libre de contracción.

Contenidos de TDA de la zona de la piel de las piezas moldeadas:

Estándar	Índice	2,4-TDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,6-TDA [ppm] <sup>a)</sup>
BB	80	5,3	363
a) tiempo de almacenamiento de 24 h			

30 Propiedades mecánicas de las piezas moldeadas (medidas después de 7 días):

Estándar	Índice	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	CLD 4/40 [kPa]	Tensión de tracción [kPa]	Alargamiento de rotura [%]	DVR 50 % [%]	DVR 75 % [%]
BB	80	42	2,8	153	124	4,8	7,3
CLD 4/40: dureza por deformación, 4º ciclo con un 40 % de deformación de acuerdo con DIN EN ISO 3386-1-98. DVR: deformación permanente en un 50 % o 75 % de deformación (DIN EN ISO 1856). Tensión de tracción, alargamiento de rotura de acuerdo con DIN EN ISO 1798.							

**Ejemplo 2**

5 Se fabricaron piezas moldeadas de espuma flexible de manera análoga a la receta estándar BB. En lugar del tratamiento previo con los agentes de desmoldeo comercialmente disponibles, el molde se trató previamente de manera convencional con una mezcla de Acmos® 180-52 y varias concentraciones de los aditivos de acuerdo con la invención. Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

Contenidos de TDA de la zona de la piel de las piezas moldeadas:

Ejemplo	Índice	Acmos® 180-52 [% en peso]	AMF 2 [% en peso]	2,4-TDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,6-TDA [ppm]a)
2a (comp.)	80	50	50	0,4	90,4
2b (comp.)	80	25	75	0,2	20,6
AMF2: captador de amina 2 a) tiempo de almacenamiento de 24 h (comp.): comparación					

10 El componente isocianato de la receta estándar BB se mezcló adicionalmente con un 10 % en peso del captador de amina 2 (AMF 2) y se fabricó una pieza de manera análoga al ejemplo 2, usando el agente de desmoldeo de acuerdo con la composición 2b.

Contenidos de TDA en la zona de borde de las piezas moldeadas (tiempo de almacenamiento de 24 h)

Ejemplo	Índice	Acmos® 180-52 [% en peso]	AMF 2 [% en peso]	2,4-TDA [ppm]	2,6-TDA [ppm]
2 c	80 (TDI + 10 % de AMF2)	25	75 %	< 0,2	< 0,2
AMF 2: captador de amina 2					

Debido al uso de los captadores de amina en el agente de desmoldeo y/o en el isocianato, el contenido de aminas fue inferior al límite de detección.

15 Una medición del contenido de amina de la zona de borde aproximadamente 2 horas después de la fabricación de la espuma ya mostró contenidos de amina inferiores al límite de detección.

20 El componente isocianato de la receta estándar BB se mezcló con el 1 o el 10 % en peso de un captador de amina (AMF) y se espumó, utilizando Acmos® 180-52 comercialmente disponible como agente de desmoldeo. Para la fabricación de piezas moldeadas con un índice 80 (estándar BB), la relación en peso del componente A con respecto al componente B asciende a 100:29,6. Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

Contenidos de TDA en la zona de borde de las piezas moldeadas (tiempo de almacenamiento de 24 h):

Ejemplo	Índice	Acmos® 180-52 [% en peso]	2,4-TDA [ppm]	2,6-TDA [ppm]
2 d	80 (TDI + 10 % de AMF3)	100	< 0,2	0,4
2 e	80 (TDI + 10 % de AMF4)	100	< 0,2	0,4
2 g	80 (TDI + 1 % de AMF2)	100	2,1	168
AMF 2: captador de amina 2 AMF 3: captador de amina 3 AMF 4: captador de amina 4				

**Receta estándar CC**

Fabricación de una espuma moldeable flexible de poliuretano a base de TDI/MDI:

25 Una mezcla de polioles (componente A) se preparó a partir de las sustancias de inicio descritas a continuación:

55 partes en peso de un poliol que tiene un índice de hidroxilo (OHZ) de 28 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,4 y una relación de óxido de etileno (OE)/óxido de propileno (OP) de 18/82

con un 85 % de grupos OH primarios.

- 5 45 partes en peso de un poliol que tiene un índice de hidroxilo (OHZ) de 29 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,6 y una relación de óxido de etileno (OE)/óxido de propileno (OP) de 18/82 con un 85 % de grupos OH primarios y un contenido de material de relleno (estireno polimerizado/acrilonitrilo en una relación de 2:3) del 20 % en peso
- 3,6 partes en peso de agua
- 0,1 partes en peso de catalizador expansor (Dabco® BL-11, Air Products)
- 0,35 partes en peso de catalizador de gel (Polycat® 77, Air Products)
- 1,0 partes en peso de estabilizador de silicona (Tegostab® B 8719LF, Degussa-Goldschmidt AG)
- 10 1,0 partes en peso de polieterpoliol que tiene un índice de hidroxilo (OHZ) de 37 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,9 y una relación de óxido de etileno (OE)/óxido de propileno (OP) de 72/28 con un 80 % de grupos OH primarios.

15 Este componente A se mezcló a una temperatura de 25 °C con una mezcla 4:1 de TDI (Desmodur® T80, Bayer AG) y MDI polimérico (Desmodur® 44V20L, Bayer AG) (componente B, 44,8 % en peso de contenido de NCO de la mezcla). Para la fabricación de piezas moldeadas, la mezcla se introdujo en un molde de 9,5 litros, en el cual se controló la temperatura a 60 °C y se trató con un agente de desmoldeo (Acmos® 180-52, ACMOS Chemie GmbH & Co) y se formó la espuma ahí. La cantidad de la mezcla fue tal que las piezas moldeadas resultantes tuvieron una densidad de pieza moldeada de 47 kg/m<sup>3</sup>. Para la fabricación de piezas moldeadas con índice 80 (estándar CC), la relación en peso del componente A con respecto al componente B ascendía a 100:32,1. El molde se cerró con una

20 tapa y se introdujo en una prensa o cierre para contrarrestar la presión de la formación de espuma y para mantener cerrado el molde. Después de 5 minutos, la tapa se separó y la espuma se trabajó mediante la compresión mecánica hasta que se abrieron las células de la espuma, es decir hasta que estuvo libre de contracción.

Contenidos de TDA y MDA de la zona de la piel de las piezas moldeadas:

Estándar	Índice	2,4-TDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,6-TDA [ppm] <sup>a)</sup>	4,4'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,4'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,2'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>
CC	80	8,8	562,4	118,7	15,2	1,5
<sup>a)</sup> tiempo de almacenamiento de 24 h						

25 Propiedades mecánicas de las piezas moldeadas (medidas después de 7 días):

Estándar	Índice	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	CLD 4/40 [kPa]	Tensión [kPa]	Alargamiento de rotura [%]	DVR 50 % [%]	DVR 75 % [%]
CC	80	46,3	3,5	173	152	7,0	10,1
CLD 4/40: dureza por deformación, 4º ciclo con un 40 % de deformación de acuerdo con DIN EN ISO 3386-1-98. DVR: deformación permanente en un 50 % o 75 % de deformación (DIN EN ISO 1856). Tensión de tracción, alargamiento de rotura de acuerdo con DIN EN ISO 1798							

### Ejemplo 3

30 Se fabricaron piezas moldeadas de espuma flexible de manera análoga a la receta estándar CC. El componente isocianato de la receta estándar CC se mezcló con el 10 % en peso del captador de amina 2 (AMF 2) y se espumó. Para la fabricación de piezas moldeadas con un índice 80 (estándar CC), la relación en peso del componente A con respecto al componente B asciende a 100:35,3. Los resultados se resumen en las siguientes tablas.

Contenidos de TDA y MDA de la zona de la piel de las piezas moldeadas:

Ejemplo	Índice	2,4-TDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,6-TDA [ppm] <sup>a)</sup>	4,4'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,4'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>	2,2'-MDA [ppm] <sup>a)</sup>
3a a	80	< 0,2	4,0	< 0,2	0,5	1,4
<sup>a)</sup> tiempo de almacenamiento de 24 h						

## ES 2 611 982 T3

Propiedades mecánicas de las piezas moldeadas (medidas después de 7 días):

Ejemplo	Índice	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	CLD 4/40 [kPa]	Tensión [kPa]	Alargamiento de rotura [%]	DVR 50 % [%]	DVR 75 % [%]
3 a	80	45,8	3,4	180	177	10,3	17,9

Preparación de los captadores de amina (AMF) de acuerdo con la invención:

AMF 1 (estearato de acetilo)

- 5 Se adicionan gota a gota 118 g de cloruro de acetilo a una suspensión de 459 g de estearato de sodio en 5.000 ml de dimetilacetamida a 60 °C. La mezcla se calienta hasta 100 °C durante 3 h, se enfría hasta 20 °C y se separa por filtración con succión del cloruro de sodio formado. A continuación se concentra a vacío a 110 °C.  
Rendimiento: 400 g de estearato de acetilo, índice de ácido 330 mg de KOH/g después de la saponificación completa.

- 10 AMF 2 (anhídrido de ácido oleico):

Se calientan 565 g de ácido oleico y 405 g de anhídrido de ácido acético bajo reflujo durante 3 h y a continuación se concentra, alcanzándose una temperatura de fondo de 175 °C. A continuación se concentra y se extrae en seco con 0,05 kPa y 150 °C.

- 15 Rendimiento: 546 g de anhídrido de ácido oleico, índice de ácido de 195 mg de KOH/g después de la saponificación completa.

AMF 3

Se calientan 565 g de ácido oleico, 146 g de ácido adípico y 408 g de anhídrido de ácido acético bajo reflujo durante 3 h, alcanzándose una temperatura de fondo de 180 °C. La mezcla se concentra y se extrae en seco con 0,05 kPa.

- 20 Rendimiento: 670 g, punto de fusión 60-65 °C, índice de ácido de 322 mg de KOH/g después de la saponificación completa.

AMF 4

Se calientan 723 g de ácido ricinoleico y 1.000 g de anhídrido de ácido acético bajo reflujo durante 3 horas y se concentran a una temperatura de 170 °C, tratándose a continuación a vacío con 0,05 kPa.

Rendimiento: 754 g, índice de ácido de 112 mg de KOH/g después de la saponificación.

- 25 AMF 5

Se calientan 745 g de ácido ricinoleico, 146 g de ácido adípico y 1.020 g de anhídrido de ácido acético bajo reflujo a 140 °C durante 3 horas y se concentran a una temperatura de 150 °C. Finalmente se extrae en seco con 0,05 kPa.

Rendimiento: 900 g, punto de fusión 70 °C, índice de ácido de 221 mg de KOH/g después de la saponificación.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas de plástico a partir de poliuretano, en el que
- a) el molde se trata previamente con un agente de desmoldeo externo,
  - b) en el molde tratado previamente se introduce la cantidad necesaria para la formación de la pieza moldeada de componentes de reacción y coadyuvantes y aditivos, en donde el componente isocianato contiene del 1 al 10 % en peso de al menos un componente (X) del grupo constituido por anhídridos de ácidos carboxílicos con restos de hidrocarburo iguales o diferentes, en donde al menos uno de los restos de hidrocarburo tiene de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 40 átomos de carbono, y polianhídridos de ácidos carboxílicos y ácidos policarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos, con restos de hidrocarburo iguales o diferentes, en donde al menos uno de los restos de hidrocarburo tiene de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 40 átomos de carbono, y se forma la pieza moldeada, y
  - (c) la pieza moldeada formada se saca a continuación del molde.
2. Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas de plástico a partir de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se añade al agente de desmoldeo externo en la etapa de procedimiento a) al menos un componente (X) del grupo constituido por anhídridos de ácidos carboxílicos con restos de hidrocarburo iguales o diferentes, en donde al menos uno de los restos de hidrocarburo tiene de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 40 átomos de carbono, y polianhídridos de ácidos carboxílicos y ácidos policarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos, con restos de hidrocarburo iguales o diferentes, en donde al menos uno de los restos de hidrocarburo tiene de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 40 átomos de carbono.
3. Uso del componente (X) del grupo constituido por anhídridos de ácidos carboxílicos con restos de hidrocarburo iguales o diferentes, en donde al menos uno de los restos de hidrocarburo tiene de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 40 átomos de carbono, y polianhídridos de ácidos carboxílicos y ácidos policarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos, con restos de hidrocarburo iguales o diferentes, en donde al menos uno de los restos de hidrocarburo tiene de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 40 átomos de carbono, como parte de un agente de desmoldeo externo y como aditivo para el componente isocianato en la fabricación de piezas moldeadas de poliuretano.