(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 672 098**

(51) Int. Cl.:

B22C 3/00 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2002 PCT/EP2002/11612**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2003 WO03037593**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2002 E 02779495 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 1441887**

(54) Título: **Utiles de moldeo revestidos de manera antiadhesiva**

(30) Prioridad:

29.10.2001 DE 10153352

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2018

(73) Titular/es:

MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS GMBH (100.0%)
BUILDING V 7
51368 LEVERKUSEN, DE

(72) Inventor/es:

HEILIG, GERHARD;
GROSS, THOMAS y
STEINBERGER, HELMUT

(74) Agente/Representante:

URÍZAR ANASAGASTI, Jesús María

ES 2 672 098 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

Útiles de moldeo revestidos de manera antiadhesiva

La invención se refiere a útiles de moldeo revestidos de manera antiadhesiva, a procedimientos para su fabricación y a su uso para la fabricación de piezas moldeadas de plástico, en particular piezas moldeadas de espuma de poliuretano.

Las piezas moldeadas de plástico se fabrican habitualmente en moldes de plástico (por ejemplo de resina sintética o resina epoxídica) o moldes de metal (por ejemplo de acero o aluminio). Para poder extraer o separar la pieza moldeada o restos de producto adheridos tras la fabricación de estos moldes sin problema, de manera libre de residuos y de destrozo, se reviste el molde antes de la entrada de las materias primas por regla general con un agente de desmoldeo.

Se sabe que en la producción de piezas moldeadas, por ejemplo de poliuretanos (PUR), se usan a este respecto ventajosamente sustancias de tipo cera como agente de desmoldeo. Estos agentes de desmoldeo se aplican en un ciclo de trabajo separado, por ejemplo como cera pura mediante frotamiento o pintado del útil de moldeo. Es habitual y ampliamente extendida también la entrada por medio de aplicación por pulverización, en la que la cera se aplica emulsionada y/o se disuelta en disolventes, finamente pulverizada sobre la superficie del útil de moldeo que proporciona forma, para generar una película de superficie cerrada, uniforme.

Dependiendo del tipo de las materias primas que van a procesarse y/o del procedimiento de fabricación, con tales agentes de desmoldeo pueden realizarse desmoldeos con distinta nitidez de contorno y bajo contenido en residuos. El útil de moldeo debe tratarse a este respecto de manera muy frecuente antes de la fabricación de cada pieza moldeada individual con el agente de desmoldeo, para garantizar tras la fabricación un desmoldeo intachable.

En el caso de las técnicas de procesamiento habituales para PUR se trata de una reacción química compleja que transcurre en el útil de moldeo, en la que los componentes de PUR, el poliol y el isocianato reaccionan en una reacción de poliadición. De manera paralela, la conformación va acompañada del desarrollo de la reacción química. Todas las sustancias de partida usadas como también todos los productos intermedios de reacción actúan a este respecto sobre la superficie del útil de moldeo. La pieza moldeada de PUR producida muestra a este respecto sobre los metales o plásticos usados habitualmente en la construcción del útil de moldeo una adherencia de buena a muy buena, que hace de difícil a imposible un desmoldeo limpio. En particular en el procesamiento de moldeo de PUR es indispensable por regla general por tanto el uso de agentes de desmoldeo.

Se sabe que en la fabricación de piezas moldeadas de PUR duras puede prescindirse del uso de agentes de desmoldeo, cuando se añaden a la mezcla de materia prima de PUR principios activos especiales, que conducen a un efecto de autoseparación (IMR - *In-Mold-Release*). Este procedimiento puede aplicarse sin embargo solo en casos especiales. En particular en la fabricación de espumas moldeables blandas de PUR no puede aplicarse esta tecnología debido a la naturaleza química de los agentes, de modo que en este sector debe trabajarse en cualquier caso con agentes de desmoldeo.

Además se ha sometido a estudio en diferentes ocasiones evitar el uso de agentes de desmoldeo mediante aplicación de revestimientos (semi)permanentes, por ejemplo de politetrafluoroetileno (PTFE), sobre los útiles de moldeo. Sin embargo, estos revestimientos no son neutros en cuanto a costes en comparación con los agentes de desmoldeo habituales en el comercio. Además son posibles en particular reparaciones de películas de superficie (semi)permanentes dañadas solo con mucho esfuerzo y por regla general no pueden realizarse en el lugar.

La aplicación repetida de agentes de desmoldeo sobre la superficie del útil de moldeo tiene sin embargo una serie de inconvenientes químicos, técnicos, ecológicos y económicos.

La aplicación de agentes de desmoldeo de útiles de moldeo representa en una producción un esfuerzo de trabajo adicional indeseable y costes de trabajo adicionales. Dependiendo de la frecuencia y a este respecto de la cantidad de agente de desmoldeo usada se producen con frecuencia costes por coadyuvantes adicionales altos.
En particular en la aplicación por pulverización del agente de desmoldeo sobre la superficie del útil de moldeo es necesario, por motivos de higiene del trabajo, una ventilación eficaz del lugar de trabajo y una protección respiratoria eficaz para el usuario, requiriendo esto en particular en útiles de moldeo grandes un considerable gasto técnico y de inversión. Los agentes de desmoldeo requieren tras la aplicación sobre la superficie un tiempo de secado para la evaporación del disolvente, antes de que puedan introducirse las materias primas que van a procesarse en el útil de moldeo. De lo contrario, el disolvente que queda altera el procesamiento de la pieza moldeada.
Los agentes de desmoldeo contienen además de las ceras y disolventes con mucha frecuencia coadyuvantes, tal como por ejemplo detergentes, que durante el procesamiento de la materia prima actúan sobre los desarrollos de reacción y conformación físico-químicos y debido a ello pueden influir negativamente sobre las propiedades de piezas moldeadas resultantes.
El agente de desmoldeo se aplica por regla general manualmente, lo que conduce a una superficie irregular y

dificulta un control exacto de la cantidad de uso. En caso de aplicación irregular del agente de desmoldeo pueden quedar colgados restos de piezas moldeadas en sitios de superficie mal humectadas durante el desmoldeo.
En cada desmoldeo quedan adheridos restos del agente de desmoldeo en la pieza moldeada y la superficie del útil de moldeo. Sobre la superficie del útil de moldeo se produce con el tiempo una estructura en la mayoría de los casos irregular de una capa de agente de desmoldeo. Esta capa altera la exactitud de contorno y obliga al usuario a procedimientos de limpieza complicados y costosos, que deben realizarse dependiendo de la solicitación en intervalos de tiempo en parte muy cortos (semanalmente).
Las piezas moldeadas requieren antes del procesamiento posterior con frecuencia una limpieza separada posterior.
- Los restos de agentes de desmoldeo conducen en particular en caso de aplicación por pulverización a un fuerte ensuciamiento del lugar de trabajo.

Se encontró ahora que un revestimiento de la superficie del útil de moldeo con un material de revestimiento que contiene dióxido de silicio coloidal en nanoescala y/o alquilsilsesquioxano coloidal en suspensión acuosa-alcohólica conduce a superficies de molde que elimina los inconvenientes mencionados anteriormente y contribuye a una simplificación esencial de la fabricación de piezas moldeadas en un útil de moldeo.

Este revestimiento (semi)permanente de la superficie de útil de moldeo tiene las siguientes ventajas:

- Éste requiere bajas cantidades de uso.
- Su aplicación ahorra tiempo y es económica.
- El revestimiento es de contorno exacto.
- Es posible el revestimiento de todos los materiales habituales en la construcción de útiles de moldeo.
- La conducción de la temperatura del útil de moldeo no se ve influida
- Éste perdura una multiplicidad de ciclos de producción sin mecanizado posterior. Suprime el tiempo de trabajo necesario para la aplicación de agente de desmoldeo.
- Pueden suprimirse ventilaciones del lugar de trabajo especiales y otras medidas de higiene del trabajo.
- Se suprimen los tiempos de evaporación y secado cíclicos para al evaporación del disolvente.
- Los ciclos de limpieza pueden prolongarse considerablemente.
- El revestimiento es químicamente inerte y no influye en el proceso de la fabricación de piezas moldeadas.
- En caso de aplicación uniforme no existe ningún riesgo de adherencia parcial de la pieza moldeada.
- El revestimiento permanece adherido completamente sobre la superficie del útil de moldeo.
- Una limpieza posterior de la pieza moldeada no es necesaria.
- No se produce ninguna estructura de restos de agente de desmoldeo en el útil de moldeo.
- Una reparación de revestimientos dañados es posible con bajo gasto en el lugar.
- Se evita un ensuciamiento del lugar de trabajo mediante restos de agente de desmoldeo.

Más allá de estas ventajas puede colorearse el revestimiento, lo que permite (a) una diferenciación sencilla en términos de color de distintos útiles de moldeo/distintas partes de útiles de moldeo y/o (b) un control visual sencillo para determinar posibles daños de superficie.

El documento JP2000191786 divulga un útil de moldeo que presenta un revestimiento antiadhesivo ("*mould release agent*") a base de partículas de SiO_2 en nanoescala organomodificadas.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención son útiles de moldeo para el procesamiento de plástico, que presentan un revestimiento antiadhesivo a base de partículas de SiO_2 en nanoescala organomodificadas, tal como se define en la reivindicación 1. Éstos pueden fabricarse mediante revestimiento de útiles de moldeo de metal o plásticos con un agente de revestimiento que contiene dióxido de silicio coloidal en nanoescala y/o alquilsilsesquioxano coloidal en suspensión acuosa-alcohólica, y curado posterior del revestimiento. El revestimiento curado contiene además de dióxido de silicio también estructuras de silicato parcialmente sustituidas de manera orgánica, que se producen mediante reacción de partículas de SiO_2 que contienen átomos de silicio tetrafuncionales con trialcoxisilanos organofuncionales.

El agente de revestimiento se prepara mediante reacción de:

a) soluciones de dióxido de silicio coloidales con un tamaño de partícula promedio de 5 a 150, preferentemente 10 a 30 nanómetros de diámetro;

b) trialcoxisilanos organofuncionales de fórmula general R'-Si$(OR)_3$, en la que R' significa un sustituyente alquilo, eventualmente fluorado con 1 a 6 átomos de carbono, un sustituyente vinilo, acriloílo, metacriloílo, γ-glicidoxipropilo o γ-metacriloxipropilo, preferentemente un sustituyente metilo, etilo, acriloílo, metacriloílo o fluoroalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, de manera especialmente preferente un sustituyente metilo, metacriloílo, 3,3,3-trifluoropropilo, nonafluorobutilo o tridecafluorohexilo y R es un sustituyente alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente un sustituyente metilo, etilo, isopropilo o sec-butilo. Pueden encontrarse también distintos sustituyentes R en un trialcoxisilano. Además pueden usarse también mezclas de distintos

trialcoxisilanos.

c) aditivos que regulan el valor de pH;

d) un catalizador.

El componente de partida a) en la preparación de los agentes de revestimiento usados de acuerdo con la invención son soluciones acuosas de dióxido de silicio coloidales con un tamaño de partícula promedio de 5 a 150 nanómetros de diámetro. Preferentemente se usan dispersiones de dióxido de silicio con un tamaño de partícula promedio de 10 a 30 nanómetros para obtener dispersiones con buena estabilidad. Éstas dispersiones de dióxido de silicio se preparan según procedimientos conocidos y pueden obtenerse comercialmente. Las dispersiones de dióxido de silicio coloidal pueden adquirirse por distintos fabricantes tales como DuPont, Nalco Chemical Company o Bayer AG. Las dispersiones coloidales de dióxido de silicio pueden obtenerse o bien en forma ácida o alcalina. Para la preparación de los materiales de revestimiento se usa preferentemente la forma ácida, dado que ésta proporciona mejores propiedades de los revestimientos que las formas alcalinas.

El componente de partida b) está constituido en al menos un 70 % en peso por trialcoxialquilsilano, preferentemente trialcoxialquilsilano, trialcoximetilsilano, trialcoxietilsilano o trialcoxipropilsilano, de manera especialmente preferente trialcoximetilsilano.

El componente de partida c) en la preparación de los agentes de revestimiento usados de acuerdo con la invención son los aditivos que regulan el valor de pH. Por regla general se trata a este respecto de ácidos inorgánicos u orgánicos. Las mezclas contienen cantidades suficientes de ácido para mantener el valor de pH durante la reacción en un intervalo entre 3,0 y 6,0. El valor de pH se mantiene en este intervalo para evitar una condensación y gelificación prematura de la mezcla para prolongar la capacidad de almacenamiento de la mezcla, así como para obtener propiedades óptimas de la composición tras el curado. Los ácidos adecuados son tanto ácidos orgánicos como también inorgánicos tal como ácido clorhídrico, ácido cloroacético, ácido acético, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido maleico, ácido oxálico, ácido glicólico y similares. El ácido se añade preferentemente o bien al trialcoxisilano o al ácido silícico coloidal antes del mezclado con el trialcoxisilano. Pueden usarse para el ajuste del valor de pH también sistemas tampón, por ejemplo un tampón ácido clorhídrico/cloruro de amonio.

El catalizador d) se añade para el aumento de la velocidad de curado. Ejemplos adecuados son sales de tetraalquilamonio de ácidos orgánicos tal como acetato de tetrabutilamonio o formiato de tetrabutilamonio, ácidos de Lewis tal como cloruro de aluminio, acetato de sodio, ésteres de ácido bórico orgánicos tal como borato de metilo o borato de etilo, titanatos tal como tetraisopropoxititanato, acetilacetonatos de metal tal como acetilacetonato de aluminio o acetilacetonato de titanio. Los componentes de partida c) y d) son facultativos.

La preparación de los materiales de revestimiento de acuerdo con la invención se realiza a temperaturas de 10 a 40 ºC, preferentemente a temperaturas de 20 a 30 ºC. Habitualmente se realiza la hidrólisis de los silanos usados en el transcurso de varias horas con adición de los componentes mencionados. A este respecto ha de considerarse que la velocidad de reacción o bien de hidrólisis depende del tipo de compuesto alcoxi usado. Los metoxisilanos reaccionan lo más rápidamente, reaccionan de manera algo más lenta los etoxi- y propoxisilanos. La adición de un alcohol se realiza normalmente de manera directa a la mezcla de reacción para la regulación de la condensación y para la estabilización del sol producido.

La composición obtenida tras la reacción contiene normalmente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 % en peso de sustancia sólida, estando constituida ésta en aproximadamente del 10 % al 70 % en peso por dióxido de silicio coloidal y aproximadamente del 30 % al 90 % en peso de condensado parcial de silanol o bien de siloxanol. El condensado parcial de silanol se produce preferentemente mediante condensación de monometiltrisilanol, sin embargo puede obtenerse también mediante co-condensación de monometiltrisilanol con monoetiltrisilanol, monopropiltrisilanol, monoviniltrisilanol, mono-γ-metacriloxi-propiltrisilanol, mono-γ-glicidoxipropiltrisilanol o mezclas de los mismos.

El condensado parcial se forma *in situ* mediante adición del correspondiente trialcoxisilano a la dispersión coloidal acuosa del dióxido de silicio. Los trialcoxisilanos adecuados son aquellos que contienen sustituyentes metoxi, etoxi, isopropoxi y sec-butoxi. A continuación de la formación del silanol en la solución acuosa ácida se realiza la condensación de los sustituyentes hidroxilo con formación de enlaces Si-O-Si. La condensación no discurre completamente. Queda una cierta cantidad de grupos hidroxilo unidos a silicio, que mantienen el organopolisiloxano formado en solución del medio acuoso-alcohólico. Este condensado parcial soluble puede caracterizarse como polímero de siloxanol con al menos un grupo hidroxilo unido a silicio por tres unidades de SiO.

Durante el proceso de curado del revestimiento antiadhesivo condensan estos grupos hidroxilo que quedan para formar un silsesquioxano de fórmula $R\text{-}SiO_{3/2}$.

Los revestimientos de acuerdo con la invención pueden curarse mediante tratamiento (UV) térmico o fotoquímico,

dependiendo el respectivo procedimiento de la naturaleza del revestimiento y/o de las condiciones límite técnicas dadas en el sitio.

Los revestimientos de acuerdo con la invención pueden aplicarse sobre todos los materiales habituales de útiles de moldeo, tal como por ejemplo acero, aluminio, plásticos etc. Los materiales de moldes preferentes son por ejemplo la aleación de aluminio altamente resistente AlZnMgCu 1.5, tipo 3.4365, el acero para herramientas no aleado C 45, tipo 1.1730, el acero de temple másico resistente a la corrosión X 42, tipo 1.2083 u otras clases de acero usadas para la construcción de herramientas. Dependiendo del material del útil de moldeo puede ser necesaria una limpieza separada y un pretratamiento de la superficie, por ejemplo mediante aplicación de imprimación adecuada.

Como imprimación pueden usarse por ejemplo soluciones alcohólicas al 1 % de los hidrolizados parciales de silanos organofuncionales tal como por ejemplo viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, γ-glicidoxipropil-trimetoxisilano, γ-metacriloxipropiltrimetoxisilano, γ-glicidoxipropil-triacetoxisilano, tris-(glicidoxipropil)metoxisilano, γ-aminopropil-trimetoxisilano, γ-aminopropil-trietoxisilano así como mezclas de esto. Preferentemente se usan γ-glicidoxipropil-trimetoxisilano o γ-aminopropiltrimetoxisilano como imprimación.

Para ello se disuelven los silanos por regla general en alcohol, tal como por ejemplo metanol y etanol, tal como se ha descrito anteriormente u otro disolvente polar y se aplican en capa delgada con la brocha sobre el molde limpiado o se aplica por pulverización con un dispositivo de pulverización y a continuación se evaporan a temperatura ambiente. Otros alcoholes adecuados son isopropanol, n-butanol e isobutanol.

Es ventajoso sin embargo no necesario calentar la imprimación secada a temperaturas suaves, por ejemplo a de 60 ºC a 90 ºC, a través de un espacio de tiempo de 15 a 30 minutos para garantizar una adherencia especialmente buena del revestimiento aplicado a continuación sobre el material base.

Los útiles de moldeo revestidos de acuerdo con la invención pueden usarse en la fabricación de piezas moldeadas a partir de los más diversos termoplásticos y duroplásticos. Ejemplos son polietileno, polipropileno, PVC o poliuretano. Se muestran ventajas especiales en la fabricación de piezas moldeadas de poliuretano, en particular espuma de poliuretano, muy especialmente espuma blanda de poliuretano.

Ejemplos

Ejemplo 1 Preparación de una solución de revestimiento de organosilsesquioxano

Se añaden 19,8 g de ácido acético glacial, 210 g de agua destilada y 227 g de isopropanol a 300 g de ácido silícico coloidal con un contenido en SiO_2 del 30 % en peso. Tras el mezclado minucioso de los componentes se añaden 900 g de metiltrietoxisilano y se calienta la mezcla con agitación hasta 60 ºC. Ésta se deja a esta temperatura durante 4 horas; después se añaden otros 1200 g de isopropanol a la mezcla. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se filtra la solución. La solución coloidal, débilmente opaca así preparada se usa como agente de revestimiento en los ejemplos 4 y 6.

Ejemplo 2 Preparación de una solución de revestimiento de organosilsesquioxano

Se mezclan 250 g de metiltrimetoxisilano, 160 g de ácido silícico coloidal con un contenido en SiO_2 del 30 % en peso, 40 g de agua y 1,5 g de ácido acético en un recipiente de reacción y a continuación se añade una mezcla de 250 g de n-butanol y 250 g de isobutanol. Esta mezcla se agita a temperatura ambiente durante 16 h y se filtra a continuación. La solución coloidal, débilmente opaca así preparada se usó como agente de revestimiento en los ejemplos 4 y 6.

Ejemplo 3 Ejemplo de comparación; aplicación de agentes de desmoldeo convencionales

Se fabricaron piezas moldeadas a partir de un sistema de espuma blanda convencional habitual en el comercio (Bayfit® VP.PU 20SA71/ Desmodur® VP.PU 70SA69, Bayer AG). La pared interna de un molde de laboratorio y las piezas insertadas usadas (molde de laboratorio habitual de placas de aluminio y marcos de acero con piezas insertadas de aluminio (200 x 200 x 40 mm)) se trataron antes de cada entrada de la mezcla de reacción de PUR líquida con una cera habitual en el comercio o una pasta de agente de desmoldeo habitual en el comercio (P 180-52, Acmos-Chemie GmbH & Co., D-28199 Bremen) para garantizar un desmoldeo intachable del cuerpo moldeado tras la fabricación.

Cuando el molde no se trató de manera correspondiente antes de cada fabricación de pieza moldeada, se adhirieron tras el segundo o el tercer desmoldeo las piezas moldeadas de PUR en primer lugar parcialmente y tras otros desmoldeos de manera extensa en el molde de laboratorio. En los primeros desmoldeos se quedaron entonces en primer lugar partículas de superficie de la pieza moldeada más pequeñas en la superficie del molde de laboratorio. En otros desmoldeos apareció una fuerte adherencia de manera que ya no era posible una extracción sin destrozo de la pieza moldeada.

Ejemplo 4 Preparación de un revestimiento de acuerdo con la invención

El molde de laboratorio usado en el ejemplo 3 se liberó de residuos adheridos mediante chorros de arena y se revistió con el agente de revestimiento de acuerdo con la invención según el ejemplo 1 mediante aplicación con la brocha. El disolvente se evaporó quedándose abierto durante 10 minutos a temperatura ambiente y el revestimiento se curó a continuación mediante calentamiento en un horno de calentamiento a 130 ºC durante 20 minutos. El molde así preparado se usó para la fabricación de piezas moldeadas. Una aplicación separada de agente de desmoldeo no se realizó. Durante un espacio de tiempo de varios días se fabricaron piezas moldeadas. Cada pieza moldeada pudo extraerse sin problemas, de manera libre de residuos y de destrozo.

Ejemplo 5 Ejemplo de comparación: aplicación de agentes de desmoldeo convencionales

La pared interna de un útil de moldeo de aluminio para la fabricación de aislamientos de salpicadero en el sector del automóvil se trató antes de cada entrada de la mezcla de reacción de PUR líquida con una solución de agente de desmoldeo habitual en el comercio para garantizar un desmoldeo intachable del cuerpo moldeado tras la fabricación. Cuando el molde no se trató de manera correspondiente antes de cada fabricación de pieza moldeada, se adhirieron tras el segundo o el tercer desmoldeo las piezas moldeadas de PUR en primer lugar parcialmente y tras otros desmoldeos de manera extensa en la superficie del molde. En los primeros desmoldeos se quedaron entonces en primer lugar partículas de superficie de la pieza moldeada más pequeñas en la superficie del molde. En otros desmoldeos apareció una fuerte adherencia de manera que ya no era posible una extracción sin destrozo de la pieza moldeada.

Ejemplo 6 Preparación de un revestimiento de organosilsesquioxano

A 200 g de una dispersión coloidal que puede obtenerse comercialmente de dióxido de silicio con un valor de pH de 3,1 y un contenido en SiO_2 del 34 % en peso y un tamaño de partícula de aproximadamente 15 nanómetros así como un contenido en Na_2O inferior al 0,01 % en peso se añadieron 0,2 g de ácido acético glacial. Se añadieron 138 g de metiltrimetoxisilano y se agitaron. A este respecto se formaron metanol y metiltrisilanol. Tras aproximadamente 1 hora se estabilizó el valor de pH a 4,5. La mezcla de reacción se dejo en reposo durante otros 4 días para garantizar la formación del condensado parcial en la mezcla de sol silícico-agua-metanol. Esta mezcla contenía un 40 % en peso de sólidos, de los que un 50 % en peso estaba constituido por SiO_2 y la otra mitad por metilsilsesquioxano.

El útil de moldeo de aluminio usado en el ejemplo 5 se liberó de residuos adheridos mediante chorros de arena y se revistió mediante pulverización con la solución de revestimiento de la composición de acuerdo con la invención según el ejemplo 2 sobre las superficies de contacto con la espuma de PU. A continuación se calentó el molde hasta 90 ºC durante 1 h. Después se usó el molde para la fabricación de piezas moldeadas de espuma de PUR. A través de un espacio de tiempo de 2 días se fabricaron diariamente 15 piezas moldeadas. Cada pieza moldeada pudo extraerse sin problemas, de manera libre de residuos y de destrozo.

Resultados

Ejemplo	**Uso de**		Número de desmoldeos sin problemas
	Agente de desmoldeo	Revestimiento	
3	+	-	2-3*
4	-	+	55
5	+	-	2
6	-	+	30
* Partículas de PU se adhieren en el 2º desmoldeo y conducen en el 3º desmoldeo a la destrucción superficial de la pieza moldeada.			

REIVINDICACIONES

1. Útil de moldeo, que presenta un revestimiento antiadhesivo a base de partículas de SiO_2 en nanoescala organomodificadas, que puede obtenerse

(1) preparándose un agente de revestimiento mediante reacción de

a) soluciones de dióxido de silicio coloidales con un tamaño de partícula promedio de 5 a 150 nanómetros de diámetro,
b) trialcoxisilanos organofuncionales de fórmula general R'-$Si(OR)_3$, en la que R' significa un sustituyente alquilo, eventualmente fluorado, con 1 a 6 átomos de carbono, un sustituyente vinilo, acriloílo, metacriloílo, γ-glicidoxipropilo o γ-metacriloxipropilo y R es un sustituyente alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,
estando constituido el componente de partida b) en al menos un 70 % en peso por trialcoxialquilsilano,

(2) aplicación del agente de revestimiento así preparado sobre la superficie de un útil de moldeo de metal o plástico y
(3) curado del revestimiento generado en la etapa (2).

2. Útil de moldeo según la reivindicación 1, en el que el trialcoxialquilsilano se selecciona de trialcoximetilsilano, trialcoxietilsilano y trialcoxipropilsilano.

3. Útil de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en el que el revestimiento antiadhesivo a base de partículas de SiO_2 en nanoescala organomodificadas puede obtenerse mediante reacción de los componentes a) y b) tal como se define en la reivindicación 1, así como

c) aditivos que regulan el valor de pH, seleccionados de ácidos inorgánicos u orgánicos,
d) un catalizador para el aumento de la velocidad de curado.

4. Procedimiento para la fabricación de un útil de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que se aplica un agente de revestimiento preparado mediante reacción de los componentes a) y b), tal como se define en la reivindicación 1, sobre la superficie de un útil de moldeo de metal o plástico y se cura.

5. Uso de un útil de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 para la fabricación de piezas moldeadas de plástico.