

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 550**

51 Int. Cl.:

B28B 7/38 (2006.01)

B29C 33/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2009 PCT/US2009/054282**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2010 WO10022133**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2009 E 09808758 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 2324091**

54 Título: **Método de preparación de un sellador de molde, conjunto de sellador de molde y composiciones del mismo**

30 Prioridad:

20.08.2008 US 90421 P

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

11.02.2020

73 Titular/es:

**HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**LU, ZHENG y
SCHULZ, JOSEPH**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 741 550 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

Método de preparación de un sellador de molde, conjunto de sellador de molde y composiciones del mismo

5 Campo de la invención

Generalmente, la presente invención se refiere a composiciones de sellador de molde que son eficaces para el moldeo de piezas termoplásticas.

10 Antecedentes de la invención

Es un problema común en la industria termoplástica de moldeadores encontrar que la eficacia del agente de liberación semipermanente se sacrifica debido a sus superficies de molde suaves de alta calidad, o los compuestos termoplásticos altamente rellenos. En particular, el agente de liberación no se puede unir bien a las superficies del molde, en particular cuando se emplean materiales de níquel o cromo como superficies de molde. Los agentes de liberación se eliminan de los moldes de forma demasiado sencilla, y como resultado de ello no presentan buen comportamiento después de muchas liberaciones en los moldes. La falta de adhesión se puede demostrar por medio de frotamiento del agente de liberación curado para quitarlo de la superficie del molde.

20 También es un problema común que el número de liberaciones puede disminuir debido al flujo de frotamiento o las fuerzas de inyección. En particular, la industria termoplástica requiere que los revestimientos de molde sean altamente duraderos, permitiendo un número de ciclos de liberación. Sin embargo, la mayoría de los agentes de liberación tradicionales únicamente duran unos pocos ciclos antes de que se requiera la re-aplicación del agente de liberación. Este problema aumenta el tiempo de parada, el coste y el esfuerzo necesario para la re-aplicación de los agentes de liberación.

Además, aparte de la necesidad de selladores de molde que tengan números de liberación apropiados, también es necesario, desde el punto de vista de rendimiento, mayor eficacia y rentabilidad en los selladores de molde.

30 El documento WO 2006/106236 A2 divulga una composición de revestimiento duradera para optimizar el número de liberación del molde de un agente de liberación de molde, en el que la composición es una emulsión que comprende una resina, un tensioactivo, tal como un alcohol isotridecílico polietoxilado; un catalizador, tal como dilaurato de dioctilestaño; un promotor de adhesión, tal como 3-aminopropiltri-hidroxisilano; un ácido o una base para ajustar el pH entre 4-13 y agua. La composición se reviste sobre una vejiga y se cura a 80-180 °C, por ejemplo 10 minutos a 170 °C.

35 El documento US 4 889 770 A divulga una composición de emulsión para conferir liberación duradera y lubricación a vejigas, que comprende dimetilpolisiloxano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano o alternativamente otro trialcóxisilano que contiene amino, diacetato de dibutilestaño y tolueno. La composición se cura a 150 °C sobre las vejigas.

40 El documento US 6 322 850 B1 divulga una composición emulsionada para facilitar la liberación múltiple de piezas moldeadas, que comprende polidimetoxisilano; un silano, tal como aminopropiltri-troxisilano o un aminopropiltrimetoxisilano; un tensioactivo; etanol y agua. La composición se reviste sobre moldes y se cura a 160 °C.

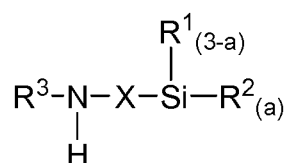
Sumario de la invención

45 La presente invención va destinada a conjuntos de molde sellados y métodos de producción de un sellado sobre un molde.

En un aspecto de la invención, se proporciona un conjunto de molde sellado que comprende:

- 50 (a) un molde compuesto por un metal seleccionado entre el grupo que consiste en acero, acero inoxidable, cromo, hierro colado, aluminio y níquel para conformar una pieza, presentando dicho molde al menos una superficie;
- (b) un revestimiento sobre dicho al menos una superficie que comprende una composición de sellador de molde que tiene un pH de 10-11 que comprende:

- 55 (i) un silano que tiene la fórmula I:



(I)

donde:

R¹ se selecciona entre hidroxilo y alcoxi;

R² es alquilo, alquileo, hidruro;

5 R³ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno y alquilo, donde dicho alquilo está opcionalmente sustituido por un grupo amino o un grupo alcoxisililo;

X es alquileo C₁-C₆; y

a es 0 o 1;

10 (ii) un vehículo que es agua;

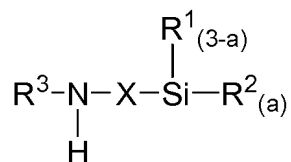
(iii) un modificador de pH seleccionado entre el grupo que consiste en trietanolamina y trietil amina.

En otro aspecto de la invención se proporciona un método para producir un sellado duradero sobre un molde, que comprende las etapas de:

15 (a) proporcionar un molde compuesto por un metal seleccionado entre el grupo que consiste en acero, acero inoxidable, cromo, hierro colado, aluminio y níquel para conformar una pieza, presentando dicho molde al menos una superficie;

20 (b) aplicar una composición de sellador de molde sobre dicha al menos una superficie, presentando dicha composición de sellador de molde un pH de 10-11 y comprendiendo:

(i) un silano que tiene la fórmula I:



(I)

25

donde:

R¹ se selecciona entre hidroxilo y alcoxi;

R² es alquilo, alquileo, hidruro;

30 R³ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno y alquilo, donde dicho alquilo está opcionalmente sustituido por un grupo amino o un grupo alcoxisililo;

X es alquileo C₁-C₆; y

a es 0 o 1;

35 (ii) un vehículo que es agua;

(iii) un modificador de pH seleccionado entre el grupo que consiste en trietanolamina y trietil amina; y

(c) exponer dicha composición de sellador de molde a condiciones de curado durante un tiempo suficiente para llevar a cabo un curado al menos parcial, formando de este modo un sellado duradero sobre el molde.

40

En algunas realizaciones de los aspectos de la invención, las composiciones de sellador de molde pueden contener además un agente de reticulación. Opcionalmente, las composiciones de sellador de molde de la presente invención pueden contener aditivos adicionales, tales como, por ejemplo, agentes de deslizamiento (tales como siloxanos funcionales o no funcionales), emulsionantes, tintes, catalizadores, biocidas, agentes de modificación de curado, cargas, agentes de modificación de viscosidad y combinaciones de los mismos.

45

Las composiciones de sellador de molde en cada aspecto de la presente invención se pueden curar por medio de diversos mecanismos tales como calor, humedad y/o condensación ambiental. De manera deseable, las composiciones son aptas para termo curado. Cuando se aplica en forma de revestimiento, las composiciones de sellador de molde experimentan curado hasta un acabado que tiene elevada durabilidad, que permite un número de liberaciones (por ejemplo, al menos 3 liberaciones, de manera deseable al menos 4 liberaciones, y de manera más deseable al menos 5 liberaciones), sin transferencia de la composición de liberación de molde a la pieza. Las composiciones de sellador de molde en cada aspecto de la presente invención son estables, por ejemplo, tienen nula o significativamente reducida deterioro por precipitación, separación o rendimiento durante un período de sustancial, por ejemplo, de manera deseable al menos aproximadamente seis meses, de manera más deseable durante un año.

55

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra los resultados de sellador de molde para sustratos tanto de cromo como de acero.

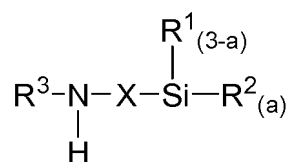
La Figura 2 muestra los resultados del período de caducidad del sellador de molde.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención está basada en composiciones de sellador de moldeo que son duraderas, rentables y permiten múltiples liberaciones cuando se aplican como revestimiento. La presente invención va destinada a conjuntos de molde sellados preparados con dichas composiciones de sellador de molde.

10 Las composiciones de sellador de molde incluyen un componente apto para curado, de manera deseable, un componente apto para termo-curado. El término "curar" o "curado", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a un cambio de estado, condición y/o estructura en un material que normalmente, pero no necesariamente, está inducido por al menos una variable, tal como tiempo, temperatura, radiación, presencia y cantidad en dicho material de un catalizador de curado o acelerador, o similar. Los términos "curar" o "curado" abarcan también el curado completo.

15 El componente apto para curado contiene un silano que tiene grupos funcionales tanto amino como alcoxi, un vehículo y un agente de reticulación. El silano tiene la fórmula general:



(I)

20 donde:

R¹ se selecciona entre hidroxilo y alcoxi;

R² es alquilo, alquilenilo o hidruro;

25 R³ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno y alquilo, donde dicho alquilo está opcionalmente sustituido por un grupo amino o un grupo alcoxisililo;

X es alquilenilo C₁-C₆ (es decir C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, de manera deseable C₃); y

a es 0 o 1.

30 Los ejemplos no limitantes de silanos útiles de la presente invención incluyen n-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano, bis-(3-trimethoxisililpropil)amina, aminopropilsilanotriol, 4-aminobutiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, n-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilsilanotriol, así como también oligómeros de los anteriores o formados in situ a partir de los monómeros anteriores, así como combinaciones de los mismos. Estos silanos se encuentran comercialmente disponibles a partir de fuentes tales como Gelest, Dow Corning, Shin-Etsu Chemical y Momentive Performance Materials.

35 El silano de la presente invención está presente en la composición de sellador de molde en una cantidad eficaz para obtener la resistencia de unión y durabilidad de liberación deseadas. De manera deseable, el silano está presente en la composición de sellador de molde en una cantidad de un 0,1-10 % en peso/peso, de manera más deseable, un 0,3-5 % en peso/peso e incluso de manera más deseable un 0,5-2 % en peso/peso.

40 Las composiciones de sellador de moldeo pueden contener de manera deseable componentes de curado diferentes de silano de fórmula 1, como se conoce en la técnica. En particular, si el silano no es soluble en agua o es sólo parcialmente soluble en agua, un emulsionante o emulsionantes resultan ventajosos para la estabilidad.

45 Se pueden usar silanos adicionales o agentes de reticulación con el aminosilano de fórmula (I) para modificar la densidad de reticulación del revestimiento de sellador. Los ejemplos útiles de dichos modificadores son tetra- o trialkoxi silanos. La adición de un modificador de reticulación es particularmente útil cuando la fórmula (I) tiene menos de 3 grupos de reticulación.

50 De manera deseable, el componente apto para termocurado incluye un agente de reticulación, ya sea de fórmula (I) o un modificador. La reticulación es la unión de dos o más cadenas de polímeros por medio, por ejemplo, de puentes o puentes cruzados, que comprenden bien un elemento, un grupo o bien un compuesto. De manera deseable, el agente de reticulación se selecciona entre el grupo que consiste en silanos alcoxi funcionalizados y silanos con funcionalidad de hidroxilo.

55 Los agentes de reticulación apropiados pueden estar seleccionados a partir de una diversidad de agentes de reticulación, tales como, pero sin limitación: un silazano monomérico, cíclico, oligomérico o polimérico, un silazano con

funcionalidad enoxi, un hidruro de silicio, un silano con funcionalidad de alcoxi tal como trialcoksi- y trialcoxisilanos, un silano con funcionalidad de metietilcetoxima, un silano con funcionalidad acetoxi, un silano con funcionalidad enoxi, un silano con funcionalidad amino y combinaciones de los mismos. Más específicamente, los agentes de reticulación apropiados incluyen, aunque no de forma limitativa: silano con funcionalidad tris metilamino, silano con funcionalidad enoxi, silano con funcionalidad de hidruro y un trisilazano cíclico. Los modificadores de reticulación particularmente útiles son polidimetilsiloxano funcionalizado (PDMS), por ejemplo PDMS con terminación de hidroxilo.

De manera deseable, los agentes de reticulación están presentes en las composiciones de liberación de moldeo de la presente invención en una cantidad de aproximadamente un 0,01 % a aproximadamente un 10 % en peso/peso, de manera más deseable de aproximadamente un 0,3 % a aproximadamente un 3 % en peso/peso.

Las composiciones de sellador de molde contienen un vehículo basado en agua, incluyendo, por ejemplo, como parte de una composición de emulsión o solución.

Las composiciones de sellador de molde en cada aspecto de la presente invención pueden contener un número de aditivos opcionales, tales como, por ejemplo, bases, catalizadores, biocidas, agentes de deslizamiento, tintes, agentes de modificación de curado, cargas, agentes de modificación de viscosidad y combinaciones de los mismos.

Un agente de deslizamiento usado en la presente invención puede ser un siloxano funcional o no funcional.

La base usada en la presente invención puede ser trietanolamina, trietil amina, KOH o cualquier otra base apropiada. Se puede usar cualquier tipo de base conocida en la material de acuerdo con la presente invención. De manera deseable, se pueden usar aminas no protonadas como bases apropiadas, ya que pueden proporcionar silanos con mejor aptitud de enlace a las superficies de metal/molde.

La función de la base puede resultar útil para ajustar el pH a la región básica de manera que el grupo amino de fórmula (I) experimente desprotonación.

Se puede emplear cualquier catalizador convencional con tal de que las propiedades de liberación del molde de las composiciones no se vean comprometidas. Los catalizadores apropiados que se pueden usar incluyen catalizadores organometálicos convencionales, tales como, agua y derivados de titanio orgánicos basados en disolvente y derivados de estaño orgánicos, compuestos de amina terciaria y determinados compuestos de metal de transición preliminar. En general, el catalizador está presente en una cantidad de aproximadamente un 0 a un 1,0 % en peso/peso. Esta concentración, sin embargo, puede variar dependiendo de la tasa de curado deseada.

El pH de la composición de sellador de moldeo es de 10 a 11, y de manera deseable de 10,5 a 10,8. El pH puede resultar más bajo en un silano más estable que tiene un período de caducidad más largo, sin embargo, un revestimiento de sellador que tiene un pH elevado es más eficaz en aplicación (por ejemplo, durabilidad). En general, se pueden formular las composiciones se pueden formular para lograr un equilibrio entre durabilidad, es decir el número de liberaciones, facilidad de liberación y estabilidad. La selección del pH en combinación con otros aditivos tales como emulsionantes mejoran la capacidad de lograr dicho equilibrio de propiedades.

Las composiciones de sellador de moldeo también contiene un modificador de pH. El modificador de pH se puede añadir, en una cantidad eficaz para mejorar el período de caducidad de la composición de sellador de molde y como agente de desprotonación. El modificador de pH se añade para mantener el pH deseado de 10 a 11, y de manera deseable de 10,5 a 10,8. Los modificadores de pH están seleccionados entre el grupo que consiste en trietanolamina y trietil amina.

De acuerdo con la presente invención, de manera deseable las composiciones de sellador de molde se aplican a una pieza para formar un revestimiento de sellador de molde. Tras la aplicación, las composiciones experimentan curado a temperatura ambiente o temperaturas elevadas para formar los revestimientos de sellador de molde. La aplicación de calor no resulta necesaria en algunas realizaciones de cada aspecto de la presente invención, no obstante de manera deseable se puede usar temperatura para modificar la velocidad de curado. Por lo tanto, puede resultar deseable aplicar calor, dependiendo de los componentes seleccionados. En las realizaciones de curado a temperatura ambiente, de manera deseable el tiempo de curado varía entre aproximadamente 2 minutos y aproximadamente 48 horas. Los ejemplos de aplicaciones de calor apropiadas, incluyen, por ejemplo, el curado durante 5 minutos a 204 °C [400 °F], el curado durante 10 minutos a 163 °C [325 °F] o el curado durante 30 minutos a 93 °C [200 °F].

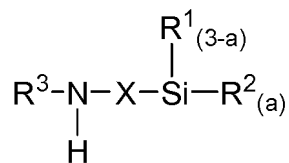
El tiempo de curado se puede acortar tras la adición de determinados catalizadores apropiados, como se ha descrito anteriormente. De manera deseable, las composiciones experimentan curado hasta una terminación de elevada durabilidad que permite un número de liberaciones sin contaminar la pieza liberada por medio de transferencia de la composición de liberación desde el molde hasta la pieza. En una realización, las composiciones curadas permiten al menos 3 liberaciones, de manera deseable al menos 4 liberaciones, de manera deseable al menos 5 liberaciones, incluso de manera deseable al menos 6-9 liberaciones, y de la manera más deseable al menos 10 liberaciones.

De manera deseable, las composiciones de sellador de molde curado en cada aspecto de la presente invención son

estables, por ejemplo, tienen nula o significativamente reducida o deterioro por precipitación, separación o rendimiento durante un período de sustancial, por ejemplo, de manera deseable al menos aproximadamente seis meses, de manera más deseable durante aproximadamente al menos un año. La presencia de precipitación y separación se puede determinar normalmente por medio de observación sin ayuda, a simple vista.

5 Las composiciones de sellador de molde se aplican para formar un conjunto de molde sellado de la presente invención. El conjunto de molde sellado contiene un molde que forma una pieza que tiene al menos una superficie, y un revestimiento sobre al menos una superficie, donde el revestimiento comprende la composición de sellador de molde que tiene un pH 10-11 y que comprende:

10 (i) un silano que tiene la fórmula I:



(I)

15 donde:

R¹ se selecciona entre hidroxilo y alcoxi;

R² es alquilo, alquilenilo, hidruro;

20 R³ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno y alquilo, donde dicho alquilo está opcionalmente sustituido por un grupo amino o un grupo alcóxisililo;

X es alquilenilo C₁-C₆; y

a es 0 o 1;

(ii) un vehículo que es agua;

25 (iii) un modificador de pH seleccionado entre el grupo que consiste en trietanolamina y trietil amina.

El molde que conforma la pieza está compuesto por un metal seleccionado entre el grupo que consiste en acero, acero inoxidable, cromo, hierro colado, aluminio y níquel. La composición de sellador de molde se puede unir químicamente a al menos una superficie.

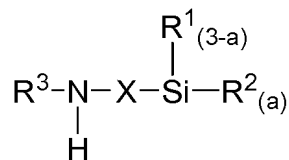
30 La presente invención también contempla moldes sellados formados por medio de un proceso de:

que comprende las etapas de:

35 (a) proporcionar un molde compuesto por un metal seleccionado entre el grupo que consiste en acero, acero inoxidable, cromo, hierro colado, aluminio y níquel para conformar una pieza, presentando dicho molde al menos una superficie;

(b) aplicar una composición de sellador de molde sobre dicha al menos una superficie, presentando dicha composición de sellador de molde un pH de 10-11 y comprendiendo:

40 (i) un silano que tiene la fórmula I:



(I)

45 donde:

R¹ se selecciona entre hidroxilo y alcoxi;

R² es alquilo, alquilenilo, hidruro;

50 R³ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno y alquilo, donde dicho alquilo está opcionalmente sustituido por un grupo amino o un grupo alcóxisililo;

X es alquilenilo C₁-C₆; y

a es 0 o 1;

- (ii) un vehículo que es agua;
- (iii) un modificador de pH seleccionado entre el grupo que consiste en trietanolamina y trietil amina; y

5 (c) exponer dicha composición de sellador de moldeo a condiciones de curado durante un tiempo suficiente para llevar a cabo un curado al menos parcial, formando de este modo un sellado duradero sobre el molde.

Se puede usar cualquier condición de curado apropiada, tal como, por ejemplo, curato térmico (por ejemplo, 204 °C [400 °F] durante 5 minutos, 163 °C [325 °F] durante 10 minutos o 93 °C [200 °F] durante 30 minutos).

10

Ejemplos

Ejemplo 1

15 La Tabla 1 muestra el porcentaje en peso de cinco (5) composiciones de la invención:

Tabla 1

Componentes:	Composiciones (% en peso)				
	1	2	3	4	5
Silano nº. 1 (n-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano)	1,00	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Silano nº. 2 (3-aminopropiltrietoxisilano)	Ninguna	1,00	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Silano nº. 3 (metacriloxipropiltrietoxisilano)	Ninguna	Ninguna	1,00	Ninguna	Ninguna
Silano nº. 4 (metiltrietoxisilano)	Ninguna	Ninguna	Ninguna	1,00	Ninguna
Silano nº. 5 (aminobutiltrietoxisilano)	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	1,00
Agua	98,211-98,83	98,211-98,83	98,211-98,541	98,211-98,541	98,211-98,83
modificador de pH ¹	0,17-0,50	0,17-0,50	0,17-0,50	0,17-0,50	0,17-0,50
copolímeros de silicona de glicol ²	0-0,0723	0-0,0723	0,0723	0,0723	0-0,0723
etoxilato de alcohol ³	0-0,0723	0-0,0723	0,0723	0,0723	0-0,0723
ácidos grasos etoxilados ⁴	0-0,0723	0-0,0723	0,0723	0,0723	0-0,0723
sales de disulfonato de difenilóxido ⁵	0-0,0723	0-0,0723	0,0723	0,0723	0-0,0723

¹ Trietilamina, se usó una base.

² Copolímeros de silicona de glicol comercializados con el nombre comercial de Silwet 7605 (Momentive).

³ Etoxilato de alcohol comercializado con el nombre comercial de Tomadol 900 (Air Products).

⁴ Ácidos grasos etoxilados comercializados con el nombre de T-Maz 20 (BASF).

⁵ Sales de difenilóxido de alquilo comercializadas con el nombre de Dowfax 2A1 (Dow Chemical).

ES 2 741 550 T3

La Tabla 2 muestra el porcentaje en peso de las composiciones 1, 2, 5 con la presencia de emulsionante y composiciones 1A, 2A y 5A sin el emulsionante:

Tabla 2
Composiciones (% en peso)

Componentes:	Composiciones (% en peso)							
	1	1A	2	2A	5	5A		
Silano nº. 1 (n-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetiltrimetoxisilano)	1,00	1,00	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna		
Silano nº. 2 (3-aminopropiltriethoxisilano)	Ninguna	Ninguna	1,00	1,00	Ninguna	Ninguna		
Silano nº. 3 (metacriloxipropiltrimetoxisilano)	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna		
Silano nº. 4 (metiltriethoxisilano)	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna		
Silano nº. 5 (aminobutiltriethoxisilano)	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	1,00	1,00		
Agua	98,211-98,83	98,211-98,83	98,211-98,83	98,211-98,83	98,211-98,541	98,211-98,83		98,211-98,83
modificador de pH ¹	0,17-0,50	0,17-0,50	0,17-0,50	0,17-0,50	0,17-0,50	0,17-0,50		0,17-0,50
copolímeros de silicona de glicol ²	0,0723	Ninguna	0,0723	Ninguna	0,0723	Ninguna		Ninguna
etoxilato de alcohol ³	0,0723	Ninguna	0,0723	Ninguna	0,0723	Ninguna		Ninguna
ácidos grasos etoxilados ⁴	0,0723	Ninguna	0,0723	Ninguna	0,0723	Ninguna		Ninguna
sales de disulfonato de difenilóxido ⁵	0,0723	Ninguna	0,0723	Ninguna	0,0723	Ninguna		Ninguna

¹ Trietilamina, se usó una base.

² Copolímeros de silicona de glicol comercializados con el nombre comercial de Silwet 7605 (Momentive).

³ Etoxilato de alcohol comercializado con el nombre comercial de Tomadol 900 (Air Products).

⁴ Ácidos grasos etoxilados comercializados con el nombre de T-Maz 20 (BASF).

⁵ Sales de difenilóxido de alquilo comercializadas con el nombre de Dowfax 2A1 (Dow Chemical).

Se llevaron a cabo las composiciones 1, 2 y 5, que contienen silanos solubles en agua, con la presencia del(de los) emulsionante(s) y sin la presencia del(de los) emulsionante(s). Los resultados no mostraron diferencias apreciables con y sin emulsionante(s), lo que indica que los silanos solubles no requieren emulsionantes.

- 5 La Tabla 3 muestra el porcentaje en peso de las composiciones 3 y 4 con la presencia de emulsionante y las composiciones 3A y 4A sin el emulsionante:

Tabla 3

Componentes	Composiciones (% en peso)			
	3	3A	4	4A
Silano nº.1 (n-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano)	1,00	1,00	Ninguna	Ninguna
Silano nº.2 (3-aminopropiltriethoxisilano)	Ninguna	Ninguna	1,00	1,00
Silano nº. 3 (metacriloxipropiltrimetoxisilano)	1,00	1,00	Ninguna	Ninguna
Silano nº. 4 (metiltriethoxisilano)	Ninguna	Ninguna	1,00	1,00
Silano nº. 5 (aminobutiltriethoxisilano)	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Agua	98,211-98,83	98,211-98,83	98,211-98,83	98,211-98,541
modificador de pH ¹	0,17-0,50	0,17-0,50	0,17-0,50	0,17-0,50
copolímeros de silicona de glicol ²	0,0723	Ninguna	0,0723	Ninguna
etoxilato de alcohol ³	0,0723	Ninguna	0,0723	Ninguna
ácidos grasos etoxilados ⁴	0,0723	Ninguna	0,0723	Ninguna
sales de disulfonato de difenilóxido ⁵	0,0723	Ninguna	0,0723	Ninguna

¹ Trietilamina, se usó una base.
² Copolímeros de silicona de glicol comercializados con el nombre comercial de Silwet 7605 (Momentive).
³ Etoxilato de alcohol comercializado con el nombre comercial de Tomadol 900 (Air Products).
⁴ Ácidos grasos etoxilados comercializados con el nombre de T-Maz 20 (BASF).
⁵ Sales de difenilóxido de alquilo comercializadas con el nombre de Dowfax 2A1 (Dow Chemical).

- 10 Al contrario que la Tabla 2, las composiciones 3A y 4A, que contienen silanos que son insolubles en agua, cuando se someten a ensayo con emulsionante(s), no se podrían mezclar para formar una solución homogénea. Los silanos se podrían ver claramente flotante en la parte superior del agua, incluso tras mezcla exhaustiva. Por lo tanto, no hubo forma fiable alguna de que las composiciones 3A y 4A crearan un revestimiento uniforme sobre la superficie del molde, y como resultado de ello estas fórmulas no se pudieron someter a ensayo en cuanto a eficacia como sellador de molde.

- 15 Se llevaron a cabo experimentos para evaluar la eficacia (aptitud de liberación) del sellado de las composiciones de sellador de molde mostradas en la Tabla 1 sobre diversos tipos de materiales de moldeo (acero inoxidable y/o moldes metalizados de cromo).

- 20 Se usó el siguiente protocolo para el ensayo de aptitud de liberación:

- 25 1. Se aplicaron cuatro revestimientos de la composición de sellador de moldeo de la invención a un par de paneles metálicos usando una pistola de pulverización, ajustada para pulverizar de 1 a 1,5 ml/segundo. Tras aplicar la composición de sellador de molde de la invención, se permitió el curado durante 10 minutos a 163 °C [325 °F].

- 30 2. Tras el curado de la composición de sellador de moldeo de la invención, se aplicó un agente de liberación basado en silicona disponible comercialmente (Frekote R-150, disponible en Henkel) a los paneles, usando la misma pistola de pulverización y se permitió el curado durante 10 minutos a 163 °C [325 °F].

- 35 3. Después del curado, se sometieron a ensayo los paneles en cuanto a aptitud de liberación mediante colocación de una pequeña pieza de caucho de EPDM no curado entre dos de estos paneles, que posteriormente se colocaron en una prensa en caliente usando una carga aplicada de 5000 libras (2268 kg) y una temperatura de 177 °C [350 °F]. Trascorridos 25 minutos, se curó por completo el caucho, y se retiraron los paneles de la prensa caliente.

4. Se separaron los dos paneles, y se retiró el caucho curado.

La norma para evaluar la aptitud de liberación se basó en una escala de 1 (pero) a 5 (mejor), de la siguiente manera:

- 5 Un valor de 5 indica liberación automática, sin esencialmente fuerza necesaria para liberar el caucho.
 - Un valor de 4 indica que se requiere una pequeña fuerza para liberar.
 - Un valor de 3 indica que se requiere una fuerza moderada para liberar.
 - Un valor de 2 indica que se requiere una fuerza elevada para liberar.
 - Un valor de 1 indica ausencia completa de liberación: el caucho se puede retirar sin provocar daño.
- 10 Se usaron los signos + y - para mostrar ligeras diferencias en la aptitud de liberación, por ejemplo, un "4+" es ligeramente más fácil que un "4", pero no tan fácil como un "5-".

- Se llevaron a cabo los ensayos en moldes tanto de acero como de cromo, usando Frekote R-150 con y sin sellador de molde. Se compararon los resultados por medio de conteo del número de liberaciones fáciles, o "auto" liberaciones que se podría lograr - un valor de "5" en la escala de aptitud de liberación. Las auto liberaciones se definen como liberaciones que no requieren esencialmente fuerza para retirar el caucho curado de la superficie del molde.

Moldes de Acero Inoxidable

- 20 Siguiendo el protocolo anterior, se llevó a cabo una comparación para someter a ensayo las composiciones de sellador de molde nos. 1,2, 3 y 5 sobre acero inoxidable.

- Se llevaron a cabo ensayos de comparación para someter a ensayo la aptitud de liberación de moldes sin sellador pero con agente de liberación, y la aptitud de liberación sin un sellador o un agente de liberación. Se repitió el ensayo de liberación múltiples veces, para determinar el modo en el que se podrían obtener muchas liberaciones fáciles a partir de la aplicación individual de cada composición. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 2

Moldes de Acero Inoxidable:		Aptitud de liberación															
Sellador:	Agente de liberación:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Control 1: sin sellador	sin agente de liberación	3	3														
Control 2: sin sellador	Frekote R-150	5	5	5-	4+	4+	4	4	4	3							
Silano 1	Frekote R-150	5	5	5	5	5-	5-	4+	4+	4-	4	4	4-				
Silano 2	Frekote R-150	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Silano 3	Frekote R-150	5	5	4+	4	4	3	3									
Silano 5	Frekote R-150	5	5	5	5	5-	5-	5-	4+								

- 30 Como se ilustra en la Tabla 2, las composiciones de sellador de molde de la presente invención obtuvieron excelentes propiedades de aptitud de liberación sobre acero inoxidable en comparación con los controles. Como resulta evidente a partir de la Tabla 2, las composiciones de la invención lograron al menos 3,5-6 veces tantos de ciclos de liberación como los controles. Cuando se usa el sellador sobre moldes de acero, es posible obtener 12 auto liberaciones, donde Frekote R-150 solo previamente únicamente proporciona una auto liberación.

Moldes Metalizados con Cromo

- 40 Siguiendo el mismo protocolo, se llevó a cabo una comparación para someter a ensayo las composiciones de sellador de molde nos. 1, 2, 4 y 5 sobre moldes metalizados con cromo.

- Se llevó a cabo la comparación con un ensayo sin sellador pero con agente de liberación, y un ensayo sin sellador y agente de liberación. Se repitió el ensayo de liberación múltiples veces, para determinar cuántas liberaciones fáciles se podrían obtener a partir de la aplicación individual de cada fórmula. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 3

Moldes Metalizados con Cromo:	Aptitud de liberación
-------------------------------	-----------------------

Sellador:	Agente de liberación:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Control 1: sin sellador	sin agente de liberación	4-	4-	4-											
Control 2: sin sellador	Frekote R-150	5	4	4-	4-										
Silano 1	Frekote R-150	5	5	5	5-	5-	5	5	4+						
Silano 2	Frekote R-150	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5-	5-
Silano 4	Frekote R-150	5	5	4											
Silano 5	Frekote R-150	5	5	5	5	5	5-	5-	5-	5-	5-	4+			

5 tal como se ilustra en la Tabla 3, las composiciones de sellador de molde de la presente invención obtuvieron excelentes propiedades de aptitud de liberación sobre moldes metalizados con cromo. Como se aprecia en algunos casos, las composiciones de sellador de molde de la invención lograron 2-4 veces el número de ciclos de liberación en comparación con el control (composiciones sin sellador y sin agente de liberación). Cuando se usa el sellador sobre moldes de cromo, es posible obtener 12 auto liberaciones, donde R-150 previamente solo fue capaz de proporcionar una auto liberación.

10 Los resultados sobre sustratos de cromo y acero mostrados en el diagrama de la Figura 1 ilustran gráficamente cuán beneficios puede resultar el presente sellador de molde para la industria de los termoplásticos, y en particular la industria de moldeo de caucho. Las composiciones de sellador de molde de la invención permiten un número mayor significativo de liberaciones a partir de cada aplicación de agente de liberación, en comparación con moldes sin las composiciones de sellador de la invención. Dichos resultados pueden proporcionar adicionalmente ahorros de tiempo y dinero al usuario.

15 Ejemplo 2

Ensayo de Periodo de Caducidad

20 Molde: Moldes de Cromo

Parámetros de moldeo: Se sometieron a ensayo cada una de las composiciones 1-5 de la invención durante un período de 40 días de curado térmico, que es aproximadamente igual a 1 año a temperatura ambiente. 1 día de curato térmico es equivalente a 9 días de curado a temperatura ambiente.

25 Aplicación: Para cada ensayo durante el estudio de período de caducidad, se evaluaron muestras sometidas a curado térmico de sellador de molde usando el método de ensayo convencional para liberación de caucho. Se retiró la muestra sometida curado térmico del sellador de moldeo en el horno y se aplicó pulverización a un molde de cromo, usando cuatro revestimiento. Se curó a 163 °C (325 °F) durante 10 minutos. A continuación, se aplicó Frekote R-150 al panel usando la misma pistola de pulverización y se permitió el curado durante 10 minutos a 163 °C [325 °F]. Posteriormente, se sometió a ensayo cada panel en cuanto a su capacidad de liberar caucho EPDM. Se compararon los resultados para determinar el modo de rendimiento de los cambios de sellador de molde con el tiempo.

30 Resultados del ensayo: Se determinó el sellador de molde para que tuviera un período de caducidad de al menos 1 año a temperatura ambiente (77 °F o 25 °C). Los resultados se proporcionan en la FIG. 2.

Como se indica en la tabla de período de caducidad de la Fig. 2, la composición de la invención siguió proporcionando un liberación excelente después de 2, 4 y 6 meses de curado de las piezas a temperatura ambiente.

40 Los resultados de la Fig. 2 además indican que, aunque el sellador no muestre una disminución pequeña de rendimiento con el tiempo tras el curado durante el equivalente a 360 días a temperatura ambiente, el sellador todavía permite que R-150 logre 7 auto liberaciones y 17 buenas liberaciones. Esto es una mejora significativa con respecto a 1 autoliberación/liberación buena, que es posible sin el sellador.

45 Se aplicó el agente de liberación Frekote R-150 a moldes sellados como revestimiento de toque tras 17-23 autoliberaciones/liberaciones buenas. Cada revestimiento de toque proporcionó aproximadamente la misma cantidad de liberaciones que el molde sellado original (por ejemplo, 17-23). No fue necesario la re-aplicación del sellador tras el sellado de la superficie del molde por medio de la fórmula (I).

50 Ejemplo 3

Ensayo de Corrosión

Se llevó a cabo un ensayo simple para determinar si el sellador de molde provocaría un daño por corrosión a los moldes metálicos, ya que este es un problema común con las fórmulas basadas en agua. Se aplicó una cantidad de exceso de sellador de molde a un panel de acero y se permitió el secado al aire durante la noche a temperatura ambiente. Sobre el mismo panel, también se llevó a cabo el mismo ensayo usando agua y Frekote R-150.

5 Los resultados indicaron que la composición de sellador de molde de la invención no provocó la formación de óxido sobre los moldes de acero, mientras que el uso de agua en combinación con Frekote R-150 solo provocó la formación de óxido. Esto se debe a su química única, que no provoca que tenga lugar daño oxidativo en la superficie del molde.

10 Ejemplo 4

Curado Secundario Opcional de Alta Eficacia

15 En primer lugar se curó el sellador de molde a 163 °C [325 °F] durante 10 minutos. Después del curado, se calentó el sellador de molde a 316 °C [600 °F] y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora. Posteriormente se enfrió de nuevo hasta 163 °C [325 °F] y se aplicó Frekote R-150 al molde y se curó durante 10 minutos. Tras someter a ensayo el presente panel en cuanto a liberación de caucho, fue capaz de proporcionar 20 auto liberaciones, una mejora significativa con respecto a las 12 auto liberaciones que se podrían lograr sin el curado secundario.

20 Ejemplo 5

Concentración de silano

25 El Ejemplo 6 describe ensayos que se llevaron a cabo con el fin de determinar la cantidad óptima de silano a usar en la composición de sellador de molde.

Se prepararon muestras de base acuosa usando un 0,5 %, 1,0 % y 1,5 % de aminopropiltriétoxissilano (abreviado como APTES).

30 Se aplicaron estas muestras a paneles de cromo, y se sometieron a ensayo usando agente de liberación Frekote R-150, como se describe en el método de ensayo proporcionado con anterioridad.

Los resultados fueron los siguientes:

Concentración	Nº. de Auto Liberaciones
0,5 % de APTES	8
1,0 % de APTES	12
1,5 % de APTES	12

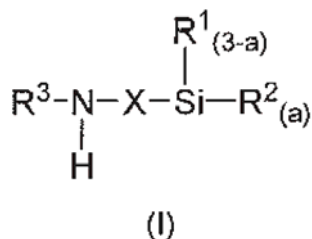
35 Estos resultados muestran que la concentración óptima es aproximadamente un 1,0 % de silano. Existe escaso a nulo beneficio en el uso de una cantidad mayor, y el uso de una cantidad menor tiene como resultado un menor rendimiento.

REIVINDICACIONES

1. Un conjunto de molde sellado que comprende:

- 5 (a) un molde compuesto por un metal seleccionado entre el grupo que consiste en acero, acero inoxidable, cromo, hierro colado, aluminio y níquel para conformar una pieza, presentando dicho molde al menos una superficie;
 (b) un revestimiento sobre dicho al menos una superficie que comprende una composición de sellador de molde que tiene un pH de 10-11 que comprende:

10 (i) un silano que tiene la fórmula I:



donde:

- 15 R¹ se selecciona entre el grupo que consiste en hidroxilo y alcoxi;
 R² es alquilo, alquileo, hidruro;
 R³ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno y alquilo, donde dicho alquilo está opcionalmente sustituido por un grupo amino o un grupo alcoxililo;
 20 X es alquileo C₁-C₆; y
 a es 0 o 1;

(ii) un vehículo que es agua;

(iii) un modificador de pH seleccionado entre el grupo que consiste en trietanolamina y trietil amina.

25 2. El conjunto de la reivindicación 1, donde dicho vehículo se selecciona entre el grupo que consiste en una emulsión y una solución de base acuosa.

30 3. El conjunto de la reivindicación 1, que comprende además un agente de reticulación, donde dicho agente de reticulación se selecciona entre el grupo que consiste en silanos con funcionalidad alcoxi y silanos con funcionalidad hidroxilo.

35 4. El conjunto de la reivindicación 1, que además comprende un emulsionante, donde dicho emulsionante se selecciona entre el grupo que consiste en el uso de tensioactivos iónicos y no iónicos con HLB a partir de 3-25.

5. El conjunto de la reivindicación 1, donde el modificador de pH es trietil amina.

6. El conjunto de la reivindicación 1, donde X es alquileo C₃.

40 7. El conjunto de la reivindicación 1, donde dicho silano de fórmula I es 3-aminopropiltriethoxisilano.

8. El conjunto de la reivindicación 1, donde dicho silano de fórmula I se selecciona entre el grupo que consiste en: n-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano; 4-aminobutiltriethoxisilano; 3-aminopropilmetildimetoxisilano; n-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano; bis-(3-trimethoxisililpropil)amina; 3-aminopropilsilanol; y oligómeros de los
 45 anteriores preformados o formados in situ a partir del monómero anterior.

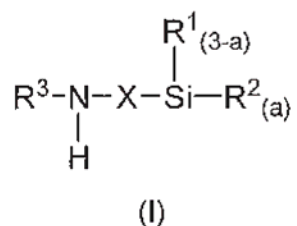
9. El conjunto de la reivindicación 1, que además comprende un catalizador seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos orgánicos de titanio y compuestos orgánicos de estaño.

50 10. Un método de producción de un sellado duradero en un molde, que comprende las etapas de:

(a) proporcionar un molde compuesto por un metal seleccionado entre el grupo que consiste en acero, acero inoxidable, cromo, hierro colado, aluminio y níquel para conformar una pieza, presentando dicho molde al menos una superficie;

55 (b) aplicar una composición de sellador de molde sobre dicha al menos una superficie, presentando dicha composición de sellador de molde un pH de 10-11 y comprendiendo:

(i) un silano que tiene la fórmula I:



5

donde:

R¹ se selecciona entre el grupo que consiste en hidroxilo y alcoxi;

R² es alquilo, alquileo, hidruro;

10 R³ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno y alquilo, donde dicho alquilo está opcionalmente sustituido por un grupo amino o un grupo alcoxililo;

X es alquileo C₁-C₆; y

a es 0 o 1;

15

(ii) un vehículo que es agua;

(iii) un modificador de pH seleccionado entre el grupo que consiste en trietanolamina y trietil amina; y

(c) exponer dicha composición de sellador de moldeo a condiciones de curado durante un tiempo suficiente para llevar a cabo un curado al menos parcial, formando de este modo un sellado duradero sobre dicho molde.

20

11. El método de la reivindicación 10, donde dichas condiciones de curado son 204,4 °C (400 °F) durante 5 minutos o 93,3 °C (200 °F) durante 30 minutos.

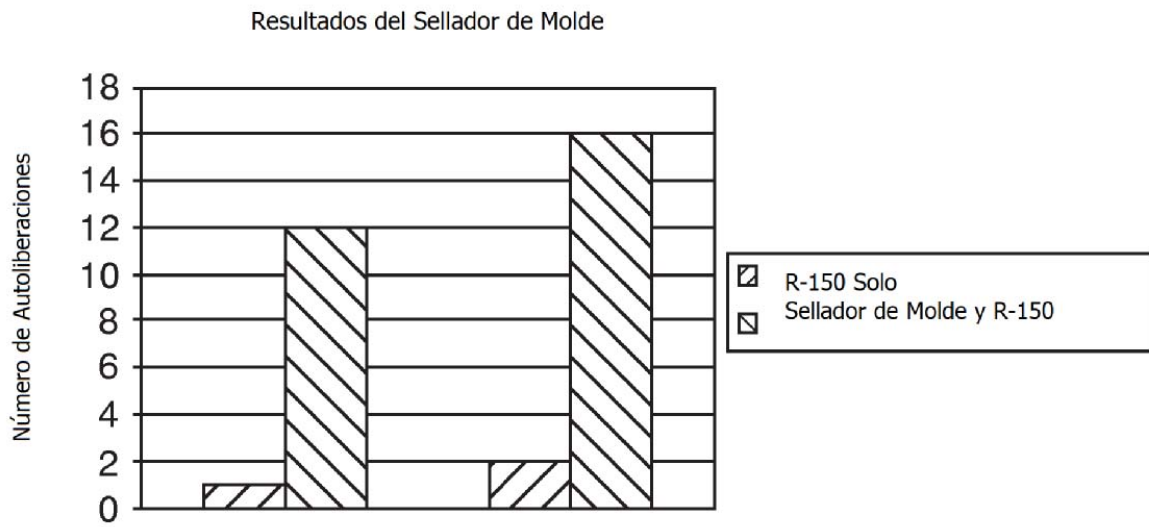


FIG. 1

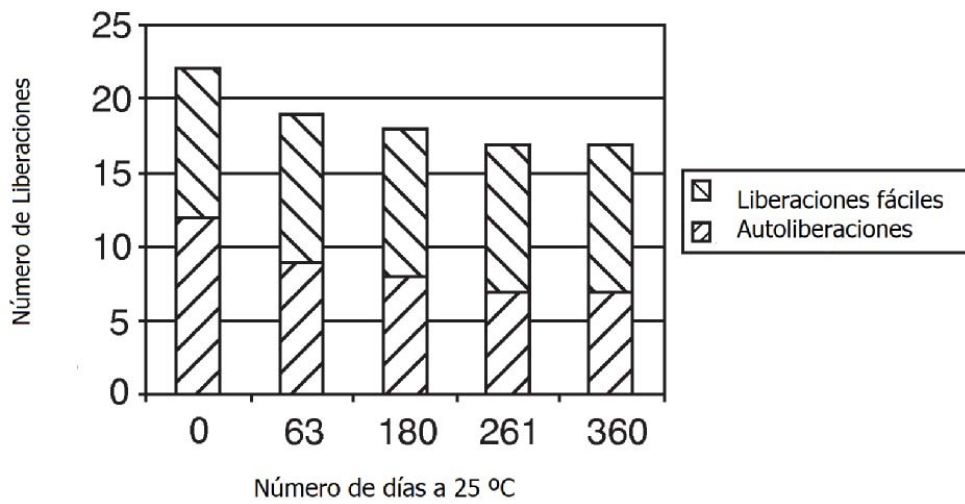


FIG. 2