



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 920**

51 Int. Cl.:
B29C 33/60 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07010555 .6**
96 Fecha de presentación : **26.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1864778**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2007**

54 Título: **Agente de separación y su utilización en la producción de cuerpos moldeados de poliuretano.**

30 Prioridad: **09.06.2006 DE 10 2006 026 870**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2009

73 Titular/es: **Evonik Goldschmidt GmbH**
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE

72 Inventor/es: **Henning, Torsten**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 310 920 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).

ES 2 310 920 T3

DESCRIPCIÓN

Agente de separación y su utilización en la producción de cuerpos moldeados de poliuretano.

5 El invento se refiere a agentes de separación y a su utilización en la producción de cuerpos moldeados de poliuretanos.

Es conocido que los sistemas de poliuretanos utilizados para la producción de cuerpos moldeados, muestran una fuerte adhesión frente a los materiales utilizados en los moldes, de manera preferida materiales fuertemente conductores del calor, tales como metales. Por lo tanto, al realizar el desmoldeo de los cuerpos moldeados de poliuretanos se necesitan unos agentes de separación, que sean aplicados sobre las paredes de los moldes que entran en contacto con poliuretanos y/o con la mezcla de reacción destinada a formar poliuretanos.

10 Tales agentes de separación se componen de dispersiones o emulsiones de ceras, jabones, aceites y/o siliconas en disolventes tales como hidrocarburos o agua. Después de haber aplicado el agente de separación sobre el molde, el disolvente se evapora y las sustancias no volátiles, activas para separación, forman una delgada película separadora, para que el cuerpo moldeado de poliuretano, después de su producción, se pueda sacar fácilmente desde el molde.

20 Junto al efecto separador propiamente necesario, el agente de separación toma a su cargo todavía otras funciones, así él influye también muy grandemente sobre la superficie del cuerpo moldeado de poliuretano, que debe ser de poros finos o respectivamente lisa y uniforme; entre otras cosas, también con el fin de garantizar una buena capacidad de las piezas moldeadas terminadas para ser guarnecida con telas o cueros.

25 En el transcurso de una optimización cada vez más grande de las velocidades de producción en la industria auxiliar abastecedora de constructores de automóviles, es precisamente la propiedad arriba descrita, de la capacidad del cuerpo moldeado de poliuretano para ser guarnecido, la que se ha convertido en una característica cualitativa muy importante.

30 Una posibilidad de mejorar la calidad superficial de las piezas moldeadas de poliuretanos es el empleo de sustancias, que catalizan la reacción de un polioliol con un isocianato y de esta manera la aceleran. Los agentes de separación, que se encuentran en el mercado para piezas moldeadas de poliuretanos, contienen por lo tanto usualmente los denominados agentes aceleradores con estaño, es decir catalizadores sobre la base de compuestos orgánicos de estaño. Junto al mejoramiento de la calidad superficial, estos agentes aceleradores con estaño actúan también apoyando a la separación, al acelerar ellos la reacción de un polioliol con un isocianato junto a la interfase entre la espuma y la película separadora. Son especialmente apropiados ciertos dicarboxilatos de di-n-butil-estaño, como se describen por ejemplo en el documento de patente europea EP 1.082.202. Principalmente se emplea el dilaurato de dibutil-estaño (DBTL), tal como se describe p.ej. en el documento de patente alemana DE 35 41 513 o en el documento EP 164501.

35 Tal como es sabido, el DBTL es caracterizado con R 50/53 (peligroso para el medio ambiente, muy tóxico para organismos acuáticos) y alberga en sí mismo riesgos para el medio ambiente, en el caso del almacenamiento y del transporte de agentes de separación, que contienen DBTL.

40 Por lo tanto ya ahora muchos clientes de espumas moldeadas de poliuretanos, por ejemplo en los sectores de las suelas de zapatos o de los colchones, piden que el agente de separación utilizado esté exento de estaño.

45 Además, por parte de la ECB (European Chemical Bureau = Oficina Química Europea) se ha llevado a cabo una clasificación, que caracteriza a los compuestos orgánicos de estaño como tóxicos para la reproducción con las series de R R60-R61. Algunos dicarboxilatos de di-n-butil-estaño, entre ellos el DBTL, serán afectados por esto.

50 El documento DE 19 25 675 divulga unas dispersiones de agentes de separación para la producción de cuerpos moldeados de poliuretanos de acuerdo con el prefacio de la reivindicación 1.

55 Una misión del presente invento fue por lo tanto, encontrar unos agentes externos de separación desde los moldes, que estén exentos de compuestos que contengan estaño, que sin embargo, a pesar de todo, muestren un buen efecto de separación e influyan favorablemente sobre las superficies de los cuerpos moldeados de poliuretanos, es decir dejen tras de sí unas superficies de poros finos, de poros ligeramente abiertos así como uniformes y lisas.

60 De modo sorprendente, se encontró, por fin, que cumple esta misión una dispersión de clásicas sustancias activas para separación, tales como ceras, jabones, aceites y/o siliconas en disolventes orgánicos en común con sales de bismuto de ácidos orgánicos en unas proporciones de 0,05 a 10% en peso, de manera preferida de 0,1 a 5% en peso, en particular de 0,2 a 1% en peso.

Son objeto del invento, por lo tanto, unas dispersiones de agentes de separación para la producción de cuerpos moldeados de poliuretanos, que contienen en lo esencial

65 A) por lo menos un agente activo para separación, seleccionado entre el conjunto formado por los jabones, los aceites, las ceras y las siliconas y

B) por lo menos un carboxilato de bismuto y

ES 2 310 920 T3

C) un disolvente orgánico y eventualmente

D) usuales agentes auxiliares y aditivos,

5 empleándose como componente B) por lo menos una sal de Bi(III) con ácidos orgánicos R-COOH, seleccionada entre el trioctoato de bismuto y/o el trineodecanoato de bismuto.

De manera preferida, las dispersiones se componen:

10 A) de 0,5 a 40% en peso de por lo menos un agente activo para separación, seleccionado entre el conjunto formado por los jabones, los aceites, las ceras y las siliconas,

B) de 0,05 a 10% en peso de por lo menos uno de los carboxilatos de bismuto arriba mencionados,

15 C) de 0,1 a 10% en peso de agentes auxiliares y aditivos,

D) hasta 100% en peso de un disolvente orgánico.

20 Los carboxilatos de bismuto se pueden preparar a partir de compuestos de Bi(III) con los ácidos orgánicos R-COOH de acuerdo con los procedimientos conocidos a partir de la bibliografía, o se pueden obtener como productos usuales en el comercio bajo los respectivos nombres de marcas, tales como el trioctoato de bismuto y/o el trineodecanoato de bismuto, por ejemplo bajo los respectivos nombres de marcas Borchl[®] Kat (de la entidad Borchers GmbH) o Tegokat[®] (de la entidad Goldschmidt TIB GmbH), Neobi[®] 200, de la entidad Shepherd, y Coscat[®], de la entidad Caschem. Estas sustancias no se clasifican como tóxicas ni como perjudiciales para el medio ambiente.

25 Estas sales catalizan por una parte la reacción de los polioles con los isocianatos junto a las interfases entre la mezcla de reacción y la superficie del molde, e influyen además sobre la constitución superficial de la espuma, en dirección a producir la celularidad y la estructura que se necesitan. Ésta debe de estar situada dentro de un determinado tamaño de las celdillas (con una fina celularidad, pero no debe presentarse ninguna microespuma ni ninguna espuma gruesa) y deben ser de poros ligeramente abiertos (no cerrados ni predominantemente abiertos). Estos criterios están ampliamente referidos a la práctica, es decir que se pueden optimizar mediante algunos ensayos orientativos, y facilitan la capacidad de guarnición del cuerpo moldeado, por ejemplo, con guarniciones textiles.

30 Un objeto adicional del invento es la utilización de estas dispersiones como agentes externos de separación en la producción de cuerpos moldeados de poliuretanos.

Como clásicas sustancias activas para separación se pueden utilizar, conforme al invento, por ejemplo:

35 Ceras, es decir ceras líquidas, sólidas, naturales o sintéticas, también oxidadas y/o parcialmente saponificadas,

40 ésteres de ácidos carboxílicos con alcoholes o alcoholes grasos,

jabones metálicos, tales como sales de metales alcalinos o de metales alcalinos-térreos de ácidos grasos,

45 aceites, tales como hidrocarburos líquidos o viscosos a la temperatura ambiente, eventualmente pero no de manera preferida mediando utilización conjunta de hidrocarburos oligoméricos y/o poliméricos insaturados,

siliconas, tales como poli(dimetilsiloxanos), eventualmente sustituidos con radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos.

50 Típicas ceras activas para separación se exponen por ejemplo en los folletos de empresas "Waxes by Clariant, production, characteristics and applications" [Ceras de Clariant, producción, características y aplicaciones], Clariant, mayo de 2003, y "Formtrennmittel mit Vestowax[®]" [agentes de separación desde moldes con Vestowax[®]] de Degussa, febrero de 2001.

55 Como disolventes se pueden emplear de manera preferida unos disolventes que están exentos de hidrocarburos fluoro-clorados FCKW (del alemán Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen). De manera preferida, se emplean unos hidrocarburos con unos intervalos de ebullición de 25 a 280°C, de manera preferida de 80 a 200°C, de manera preferida con unos puntos de inflamación de > 22°C, de manera especialmente preferida de > 55°C.

60 Ejemplos de apropiados disolventes son bencina especial 100/140, Shellsol[®] D 40, Exxsol[®] D 40; como una isoparafina tal como p.ej. mezclas de isoundecano e isododecano (Isopar[®] H), o como una trementina mineral (conocida como White Spirits) por ejemplo Kristallöl K 30.

65 Como sustancias auxiliares y aditivas usuales se pueden emplear uno o varios de los compuestos conocidos en el estado de la técnica, seleccionados entre el conjunto formado por los agentes estabilizadores de las espumas de poliuretanos, p.ej. copolímeros de polisiloxanos y poliéteres, además talco, agentes espesantes, ácido silícico, eventualmente catalizadores usuales en las proporciones usuales de aproximadamente 0,1 a 10% en peso.

ES 2 310 920 T3

Las dispersiones conformes al invento se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. De manera preferida, se procede disponiendo previamente las sustancias activas para separación en una forma fundida, introduciendo con mucho consumo de fuerzas de cizalladura una parte del disolvente, luego añadiendo con poco consumo de fuerzas de cizalladura el disolvente restante con los demás componentes.

5 El invento se refiere además a la utilización de los descritos agentes de separación en la producción de cuerpos moldeados de poliuretanos.

10 Clásicamente, el molde es llevado a la deseada temperatura del molde de 40 a 80°C, de manera preferida de 45 a 75°C, se rocía interiormente con un agente de separación, se espera durante un cierto período de tiempo hasta que se haya evaporado la mayor cantidad del disolvente y luego se introduce por bombeo el sistema reactivo para la formación de poliuretanos a base de poliols, poliisocianatos y eventualmente otros aditivos, tales como catalizadores, agentes estabilizadores de la espuma y agentes de expansión. El molde se cierra y después del periodo de tiempo de endurecimiento se abre el molde y la pieza moldeada se desmoldea.

15 El invento se refiere además a la guarnición de los cuerpos moldeados de poliuretanos, producidos con ayuda de los descritos agentes de separación, con telas, géneros textiles, velos, cueros u otros materiales de guarnición, por ejemplo para asientos de automóviles, muebles tapizados o colchones.

20 Ejemplos

Lista de las sustancias empleadas

- 25 - una microcera = ceras usuales en el comercio con una temperatura de solidificación de 50 a 90°C,
- una cera polietilénica = ceras usuales en el comercio con una temperatura de solidificación de 50 a 90°C,
- 30 - un disolvente de hidrocarburo = fracciones de bencina usuales en el comercio con unos intervalos de ebullición de 80 a 200°C,
- Tegokat® neodecanoato de bismuto(III), fabricante Goldschmidt TIB GmbH
- Borchí® Kat octoato de bismuto(III), fabricante Borchers GmbH
- 35 - Kosmos® 19 = dilaurato de dibutil-estaño (DBTL), fabricante: Degussa,
- DC® 190 = poliéter-siloxano, fabricante: Air Products,
- 40 - Desmophen® PU 21IK01 = poliéter-poliol, fabricante: Bayer,
- Tegoamin® TA 33, fabricante: Degussa,
- Tegoamin® AS-1, fabricante: Degussa,
- 45 - Tegostab® EP-K-38 = siloxano modificado con radicales orgánicos, fabricante: Degussa,
- Suprasec® 2412 = difenilmetano-4,4'-diisocianato, fabricante: Huntsman.

50 Ejemplo 1

Agente de separación con neodecanoato de bismuto

55 2,5% en peso de una cera polietilénica (con un punto de solidificación de 60°C) y 2,5% en peso de una microcera (con un punto de solidificación de 70°C) se funden y se mezclan con 45% en peso de un hidrocarburo (con un punto de inflamación de 56°C). 48,5% de un hidrocarburo (con un punto de inflamación de 56°C) se espesa con 0,5% en peso de Tegokat® neodecanoato de bismuto y 1% en peso del poliéter-siloxano DC 190, y se añaden a la dispersión de cera.

60 Ejemplo 2

Agente de separación con octoato de bismuto

65 2,5% en peso de una cera polietilénica (con un punto de solidificación de 60°C) y 2,5% en peso de una microcera (con un punto de solidificación de 70°C) se funden y se mezclan con 45% en peso de un hidrocarburo (con un punto de inflamación de 56°C). 48,5% de un hidrocarburo (con un punto de inflamación de 56°C) se espesa con 0,5% en peso de Borchí® Kat octoato de bismuto y con 1% en peso de DC® 190, y se añaden a la dispersión de cera.

ES 2 310 920 T3

Ejemplo comparativo A

Agente de separación sin catalizador

5 2,5% en peso de una cera polietilénica (con un punto de solidificación de 60°C) y 2,5% en peso de una microcera (con un punto de solidificación de 70°C) se funden y se mezclan con 45% en peso de un hidrocarburo (con un punto de inflamación de 56°C). 49% de un hidrocarburo (con un punto de inflamación de 56°C) se mezcla con 1% en peso de DC® 190, y se añaden a la dispersión de cera.

10 Ejemplo comparativo B

Agente de separación con dilaurato de dibutil-estaño

15 2,5% en peso de una cera polietilénica (con un punto de solidificación de 60°C) y 2,5% en peso de una microcera (con un punto de solidificación de 70°C) se funden y se mezclan con 45% en peso de un hidrocarburo (con un punto de inflamación de 56°C). 48,5% de un hidrocarburo (con un punto de inflamación de 56°C) se mezcla con 0,5% en peso de Kosmos® 19 y 1% en peso de DC® 190, y se añade a la dispersión de cera.

Ensayos como agente de separación

20

Los agentes de separación fueron aplicados por atomización con una boquilla de 0,5 mm, en unas cantidades próximas a la práctica de 20 g/m², sobre placas metálicas de ensayo, y se convierte en espuma sobre estas placas en un molde de caja a 55°C un sistema espumable de poliuretano, que se compone de 100 partes de Desmophen® PU 21IK01, 3,5 partes de agua, 0,4 partes de Tegoamin® TA 33, 0,25 partes de Tegoamin® AS-1, 0,7 partes de dietanolamina, 0,5 partes de Tegostab® EP-K-38, 0,2 partes de ácido acético (al 60% en agua) y 63,5 partes de Suprasec® 2412.

25

Después del endurecimiento (durante 10 minutos) las placas metálicas se retiran desde la espuma mediando utilización de un aparato medidor de la fuerza elástica, a fin de medir un grado para el efecto de separación.

30 *Valoración de los ensayos de separación*

35

40

45

Agente de separación	Fuerza para retirar la placa metálica desde la espuma [Kg]	Valoración de la superficie de la espuma
1	1,0	de poros ligeramente abiertos, bien guarnecible
2	1,1	de poros ligeramente abiertos, bien guarnecible
A	1,5	ampliamente cerrada, mal guarnecible, puesto que se presentan unas fuerzas de rozamiento demasiadas altas junto a la superficie cerrada y por consiguiente de mayor tamaño
B	1,0	de poros ligeramente abiertos, bien guarnecible

50

Tal como se puede observar a partir de la anterior tabla, las sales de bismuto no tóxicas utilizadas conforme al invento en los agentes de separación 1 y 2 muestran manifiestas ventajas técnicas frente al valor a ciegas sin ningún catalizador (agente de separación A) y tienen técnicamente el mismo efecto que los tóxicos compuestos de estaño (agente de separación B).

55

60

65

ES 2 310 920 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Dispersiones de agentes de separación para la producción de cuerpos moldeados de poliuretanos, que contienen en lo esencial

A) por lo menos un agente activo para separación, seleccionado entre el conjunto formado por los jabones, los aceites, las ceras y las siliconas y

10 B) por lo menos un carboxilato de bismuto y

C) un disolvente orgánico y eventualmente

D) usuales agentes auxiliares y aditivos,

15 **caracterizado** porque como componente B) por lo menos una sal de Bi(III) con ácidos orgánicos R-COOH, seleccionada entre el trioctoato de bismuto y/o el trineodecanoato de bismuto.

2. Dispersiones de acuerdo con la reivindicación 1, que contienen en lo esencial:

20 A) de 0,5 a 40% en peso de por lo menos un agente activo para separación, seleccionado entre el conjunto formado por los jabones, los aceites, las ceras y las siliconas y

B) de 0,05 a 10% en peso de un carboxilato de bismuto y eventualmente,

25 C) de 0,1 a 10% en peso de agentes auxiliares y aditivos, y

D) hasta 100% en peso de un disolvente.

30 3. Utilización de las dispersiones de agentes de separación de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, para la producción de cuerpos moldeados de poliuretanos.

4. Utilización de las dispersiones de agentes de separación de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, para el mejoramiento de la capacidad de guarnición de cuerpos moldeados de poliuretanos producidos con ellas.

35

40

45

50

55

60

65