

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1572 63

Int.Cl.³ 3(51) C 10 M 3/30
C 10 M 3/26
C 10 M 3/44

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 10 M/ 2177 44 (22) 17.12.79 (44) 27.10.82

- (71) siehe (72)
(72) BERGNER, RUDOLF; ROTERMUND, INGE, DIPL.-CHEM.; TRUEMPLER, GUENTER, DIPL.-CHEM.;
FESSLING, ROLAND; DD;
(73) BERGNER, RUDOLF; ROTERMUND, INGE, DIPL.-CHEM.; TRUEMPLER, GUENTER, DIPL.-CHEM.; DD;
FESSLING, ROLAND; DD;
(74) VEB SYNTHESW. SCHWARZH., BFS, 7817 SCHWARZHEIDE I

**(54) TRENNMITTEL ZUM ENTFORMEN VON HALBHARTEN UND ELASTISCHEN INTEGRALSCHAUMTEILEN AUS
POLYURETHAN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Trennmittel zur Herstellung von Formkoerpern aus halbhartem und elastischem Polyurethanintegralschaum, insbesondere von Zubehoerteilen fuer die Fahrzeug- und Schuhindustrie. Erfindungsgemaeß wird die Aufgabe dadurch geloest, daß durch die Verwendung von substituierten Phthalimiden in Verbindung mit mikrokristallinen Kohlenwasserstoffwachsen, stickstoffhaltigen Derivaten hoeherer aliphatischer Fett- oder Wachssauren und gegebenenfalls Polydimethylsiloxanen Polyurethanintegralschaumteile mit fehlerfreier Oberflaeche hergestellt und bei Bedarf gefaerbt werden koennen.

Titel der Erfindung

Trennmittel für Polyurethan-Integralschaumstoffe

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Trennmittel zur Herstellung von Formkörpern aus Polyurethanintegralschaum, insbesondere von Zubehörteilen für die Fahrzeug- und Schuhindustrie.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung eines Polyurethanintegralschaumteiles stellt an das für die Entformung notwendige Trennmittel hohe Anforderungen. Sehr gute Trenneigenschaften vorausgesetzt, wird vom Trennmittel erwartet, daß die entformten Integralschaumteile eine makellose Oberfläche besitzen, da diese Teile in vielen Fällen ohne weitere Nachbehandlung sofort ihrem Verwendungszweck zugeführt werden.

Dabei ist es möglich, die Integralschaumteile ohne spezielle Einfärbung herzustellen oder ihnen durch Einfärben der Schaumkomponenten eine gewünschte Farbe zu verleihen.

Es sind eine Reihe von Trennmitteln auf der Basis von Polytetrafluoräthylenpolymerisaten, Wachsen, Metallseifen, Paraffinen, Fettsäureestern, Fettsäureamiden oder Mischungen bzw. Kombinationen derselben bekannt.

Die Trennwirkung der Einzelkomponenten oder ihrer Kombinationen reichte bisher nicht aus, die Entformung einer hohen Stückzahl unter Praxisbedingungen zu gewährleisten.

Durch den Einsatz von harten, hochschmelzenden Kohlenwasserstoffwachsen, gegebenenfalls in Verbindung mit Ester-, Amid- oder Montanwachsen, können zwar harte Polyurethanstrukturschaumstoffteile erfolgreich hergestellt werden, für die Entformung von Teilen aus halbharten und elastischem Polyurethanintegralschaum sind diese Trennmittel jedoch nicht geeignet. Weiche, gatschartige Trennmittel haben sich für diesen Anwendungszweck ebenfalls als ungeeignet erwiesen. Dabei konnten auch durch Zusätze von Silikonölen zu Wachstrennmitteln keine wesentlichen Verbesserungen der Gesamteigenschaften des Trennmittels erzielt werden, vor allem dann nicht, wenn bei Formtemperaturen $> 50^{\circ}\text{C}$ gearbeitet werden muß.

Es fehlte nicht an Versuchen, bei denen nur Silikonöle als Trennmittel eingesetzt wurden. Methylsiliconöle allein weisen jedoch sehr schlechte Trenneigenschaften auf. In jedem Falle sind spezielle Modifizierungen oder Zusätze erforderlich, um die gewünschten Trenneffekte zu erzielen.

So bilden Dimethylsiliconöle in Verbindung mit Produkten aus der Reaktion von Methylsiloxanolen und Aluminiumalkoxyden die Basis für die Herstellung eines Trennmittels für Polyurethanformmassen. Bekannt sind auch Zusammensetzungen von Polydimethylsiloxanen und feindispersen Kieselsäuren. Diese speziellen Silicontrennmittel sind nur für elastische Integralschäume anwendbar, die sich durch besonders kurze Abbinde- bzw. Formstandzeiten auszeichnen, wie z. B. bei der Herstellung von Formsohlen für die Schuhindustrie. Werden diese Silicontrennmittel z. B. zur Herstellung von halbharten Polyurethanintegralschaumteilen für den Fahrzeug- und Gerätebau eingesetzt, so erhält man Formkörper, deren Oberfläche mehr oder weniger durch den Silicontrennfilm zerstört ist. Auf jeden Fall sind Bläschenbildungen auf der Oberfläche nicht zu vermeiden, wodurch diese Teile für die Weiterverwendung unbrauchbar werden. In vielen Fällen werden vom Verbraucher farbige Integralformteile gewünscht. Es ist bekannt, die Integralschaumteile mit einer Folie als Außenhaut zu versehen oder bereits eine der Schaumkomponenten einzufärben, wodurch die gewünschten Farbeffekte erzielt werden.

Die nachfolgende Lackierung der mit Trennmittel behafteten Polyurethan-Integralschaumteile bereitet große Schwierigkeiten bzw. erwies sich bisher als unmöglich, da die auf dem Formteil verbleibenden Trennmittelreste, auch unter Zuhilfenahme von Lösungsmitteln in der Dampfphase, nicht nachhaltig entfernt werden konnten. Auf dem Schuhsohlen-sektor ist die Anwendung spezieller Silicontrennmittel möglich, die in einem begrenzten Zeitraum nach der Entfernung eine nachfolgende Lackierung der Teile nicht wesentlich behindern.

Ein Nachteil dieser Silicontrennmittel sind allerdings die durch Rohstoffe und Herstellungsverfahren bedingten sehr hohen Kosten im Vergleich zu Wachstrennmitteln.

Ziel der Erfindung

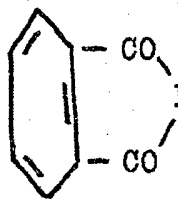
Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile der bisher bekannten Lösungen zu überwinden und ein Trennmittel zu entwickeln, welches bei der Herstellung von gefärbten oder ungefärbten Polyurethanintegralschaumteilen für die Fahrzeug- und Schuhindustrie sehr gute Eigenschaften aufweist, kostengünstig ist und eine gegebenenfalls gewünschte nachfolgende Farbgebung der entformten Integralschaumteile ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Trennmittel zu entwickeln, welches eine sehr gute Entformung von halbharten und elastischen, gefärbten oder ungefärbten Polyurethanintegralschaumteilen auch bei Formtemperaturen $> 50^{\circ}\text{C}$ gewährleistet, ohne daß die Oberflächenbeschaffenheit der Teile durch das Trennmittel negativ beeinflusst wird, und das bei einer gewünschten nachfolgenden Farbgebung keinen negativen Einfluß hat bzw. gegebenenfalls leicht vom entformten Integralschaumteil entformt werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß substituierte Phthalimide, die sich durch große Härte und eine hohe

Glanzgebung auszeichnen, in Verbindung mit hochschmelzenden, mikrokristallinen Kohlenwasserstoffwachsen und stickstoffhaltigen Derivaten höherer aliphatischer Fett- oder Wachs-säuren und gegebenenfalls mit Polydimethylsiloxanen in Form von Lösungen oder Dispersionen verwendet werden. Phthalimide im Sinne dieser Verbindung besitzen die allgemeine Zusammensetzung



N-R, wobei R ein geradkettiger Alkylrest von

mehr als 6 C-Atomen, vorzugsweise von 12 bis 18 C-Atomen ist. Diese Verbindungen werden durch Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit primären aliphatischen Aminen unter Wasserabspaltung erhalten und sind in Mengen von 5 bis 15 Gew.-Teilen, bezogen auf den Feststoff, im Trennmittel enthalten.

Geeignete Phthalimide sind z. B. N-Dodecylphthalimid, N-Octadecylphthalimid oder z. B. auch Gemische von Tetra-, Hexa- und Octadecylphthalimid. Die mikrokristallinen Kohlenwasserstoffwaxse stellen Waxse mineralischen Ursprungs dar, die einen $EP > 70^{\circ}C$ aufweisen und in Mengen von 80 bis 96 Gew.-Teilen, vorzugsweise 88 bis 92 Gew.-Teilen, bezogen auf den Feststoff, im Trennmittel enthalten sind. Außerdem enthält der Feststoff 0,5 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-Teile, Amide und/oder Bisamide und/oder andere stickstoffhaltige Derivate aliphatischer Fett- oder Wachs-säuren.

Als solche seien Diamide höherer aliphatischer Fettsäuren, aliphatische Esteramide höherer Fettsäuren oder Montansäure-ester von Alkanolaminen genannt.

Während bei Verwendung von Kohlenwasserstoffwachsen in Verbindung mit z. B. Montan-, Amid- oder Esterwachsen das Risiko einer Bruchentformung durch hohe Adhäsion zwischen Polyurethanteil und Werkstoff der Arbeitsform sehr groß ist, so wird durch den Zusatz von Phthalimiden erreicht, daß bei reibungsloser Entformung ein Polyurethanintegralschaumteil mit tadelloser, glänzender Oberfläche erhalten wird.

Dabei ist es möglich, aber nicht notwendig, dem Trennmittel 0,1 bis 1,0 Gew.-% Polydimethylsiloxane im Viskositätsbereich 50 bis 1000 cP/20 °C, vorzugsweise 100 bis 500 cP/20 °C, zuzusetzen.

Das Trennmittel kommt in Form von Lösungen oder Suspensionen in Chlorkohlenwasserstoffen und Benzinkohlenwasserstoffen zur Anwendung, wobei Verlaufsmittel zugesetzt werden können.

Für eine gute Entformung genügt es bereits, das Trennmittel in sehr dünner Schicht aufzutragen, so daß Rückstandsbildungen durch Trennmittelreste nur in geringem Ausmaße auftreten.

Als sehr vorteilhaft erweist sich im gegebenen Fall die Eigenschaft der Phthalimide, eine gute Löslichkeit in Alkoholen, Ketonen, Aromaten und einigen chlorierten Kohlenwasserstoffen bereits bei niedrigen Temperaturen zu besitzen. Dadurch wird die Lackiersperre bei mit Trennmitteln behafteten Polyurethan-Teilen durchbrochen, sobald das Teil in die entsprechenden Lösungsmittel getaucht wird. Dieser Effekt kann gegebenenfalls schon durch die Lacklösemittel bewirkt werden. In anderen Fällen hat sich die Anwendung von Methylenchlorid bewährt, welches den Vorzug des schnellen Abdunstens hat, so daß die getauchten Polyurethan-Teile innerhalb kürzester Zeit einer nachfolgenden Farbgebung, vorzugsweise durch Polyurethanlacke, zugeführt werden können.

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Ausführungsbeispiel 1

96 Gew.-Teile eines mikrokristallinen Wachses mit einem $E_p > 70$ °C werden mit 5 Gew.-Teilen eines Phthalimides, durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid und einem aus natürlichen Rohstoffen gewonnenen Fettamin mit 16 bis 18 C-Atomen pro Molekül hergestellt, sowie 5 Gew.-Teile eines Bisamides, durch Kondensation von Äthylendiamin und Stearinsäure hergestellt, verschmolzen.

2 Gew.-Teile dieser Schmelze werden in 9,5 Gew.-Teile Perchloräthylen durch Erwärmen gelöst, und diese Lösung wird unter schnellem Rühren in ein Gemisch aus 50 Gew.-Teilen Siedegrenzenbenzin (Siedebereich 140 bis 200 °C) und 38,5 Gew.-Teilen Dichlormethan gegeben. Es entsteht eine milchige, stabile Suspension.

Ausführungsbeispiel 2

80 Gew.-Teile eines mikrokristallinen Wachses mit einem EP > 85 °C werden mit 15 Gew.-Teilen des im Beispiel 1 beschriebenen Phthalimides und 0,5 Gew.-Teilen eines Amidwachses, hergestellt durch Kondensation von Stearinsäure und Octadecylamin, verschmolzen.

1 Gew.-Teil dieses Compounds werden in 9,0 Gew.-Teilen Perchloräthylen durch Erwärmung gelöst, und diese Lösung wird unter schnellem Rühren in ein Gemisch aus 50 Gew.-Teilen Siedegrenzenbenzin (Siedebereich 140 bis 200 °C) und 40 Gew.-Teilen Dichlormethan gegeben. Es entsteht eine milchige, stabile Suspension.

Ausführungsbeispiel 3

90 Gew.-Teile eines mikrokristallinen Wachses mit einem EP > 85 °C werden mit 10 Gew.-Teilen des Phthalimides nach Beispiel 1, -3,5 Gew.-Teilen eines Aminoesters, hergestellt durch Veresterung von Triäthanolamin mit Stearinsäure, und 1,5 Gew.-Teilen des im Beispiel 1 beschriebenen Bisamides verschmolzen. 5 Gew.-Teile dieser Schmelze werden in 9,5 Gew.-Teilen Perchloräthylen durch Erwärmen gelöst, und diese Lösung wird unter schnellem Rühren in ein Gemisch aus 47 Gew.-Teilen Siedegrenzenbenzin (Siedebereich 140 bis 200 °C) und 38,5 Gew.-Teilen Dichlormethan gegeben. Es entsteht eine weißliche, stabile, thixotrope Suspension.

Ausführungsbeispiel 4

Dem Trennmittel nach Beispiel 1 werden zusätzlich noch 1 Gew.-%

Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 50 cP/20 °C zugemischt.

Ausführungsbeispiel 5

Dem Trennmittel nach Beispiel 2 werden zusätzlich 0,1 Gew.-% Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 1000 cP/20 °C zugemischt.

Ausführungsbeispiel 6

15 Gew.-Teile des Trennmittelwirkstoffes nach Beispiel 3 werden in 10 Gew.-Teilen Perchloräthylen aufgeschmolzen, dieser Lösung werden 45 Gew.-Teile Siedegrenzenbenzin (140 bis 200 °C) unter Rühren zugesetzt. Die Mischung wird auf ca. 30 °C abgekühlt und danach werden 30 Gew.-Teile Dichlormethan untergerührt. Es entsteht eine hochviskose Suspension, die zum Grundieren neuer oder gereinigter Werkzeuge verwendet wird.

Ausführungsbeispiel 7

Eine Metallform wird auf 60 bis 75 °C erwärmt und mit einem Trennmittel nach Beispiel 1 bis 3 dünn eingesprüht. In die Form wird nach dem Verdunsten der Lösungsmittel ein schwarz eingefärbtes Polyurethan-Integralschaumsystem zur Herstellung von Fahrzeugzubehörteilen eingefüllt. Nach 10 Minuten Formstandzeit kann dem Werkzeug sehr leicht ein Formkörper entnommen werden, der eine schwarzglänzende tadellose Oberfläche besitzt. Eine nachträgliche Oberflächenvergütung ist nicht notwendig. Die Form weist selbst nach sehr langem Gebrauch nur äußerst geringe Rückstände auf.

Ausführungsbeispiel 8

Eine Metallform wird auf 60 bis 75 °C vorgewärmt und dann mit einem Trennmittel nach Beispiel 1 bis 5 dünn eingetrennt. Nach

dem Verdunsten der Lösungsmittel wird ein Polyurethan-Integralschaumsystem zur Herstellung von Schuhsohlen eingetragen. Nach einer Formstandzeit von 7 Minuten kann die Formsohle sehr leicht entformt werden. Sie besitzt eine glatte, glänzende Oberfläche mit naturgetreuer Abbildung der Werkzeugoberflächenstruktur. Die Arbeitsform weist selbst nach sehr langem Gebrauch keine nennenswerten Rückstände auf.

Ausführungsbeispiel 9

Eine neue, noch unbenutzte Arbeitsform wird auf 60 bis 75 °C vorgewärmt und danach mit einer Grundierung gemäß Beispiel 6 eingerieben.

Anschließend wird die Form mit einem Trennmittel nach Beispiel 1 bis 5 dünn eingesprüht. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel wird ein Polyurethanintegralschaumsystem zur Herstellung von Fahrzeugzubehörteilen eingetragen. Nach Ablauf der Formstandzeit von 10 Minuten kann der Formkörper außerordentlich leicht entformt werden. Das entformte Teil wird anschließend ohne weitere Vorbehandlung in einem Polyurethantauchlack dauerhaft lackiert.

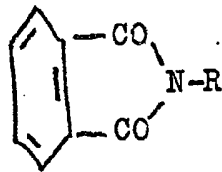
Ausführungsbeispiel 10

Ein Formkörper, hergestellt nach Beispiel 8 und 9, wird ca. 30 Sekunden lang in Dichlormethan getaucht und kann anschließend oder nach längerer Lagerung mit einem bekannten Polyurethantauchlack überzogen werden.

Die Behandlung mit Dichlormethan kann unmittelbar nach der Entformung oder mit gleichem Erfolg nach längerer Zwischenlagerung erfolgen. Der Lacküberzug zeigt in jedem Falle an allen Stellen des Formlings eine sehr gute Haftung.

Patentansprüche

1. Trennmittel zum Entformen von halbharten und elastischen Integralschaumteilen aus Polyurethan, die ohne Vorbehandlung oder gegebenenfalls nach vorherigem Tauchen in raumtemperierten organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Methylenechlorid, nachträglich lackiert werden können, dadurch gekennzeichnet, daß substituierte Phthalimide der Formel



- in Verbindung mit hochschmelzenden, mikrokristallinen Kohlenwasserstoffwachsen, stickstoffhaltigen Derivaten höherer aliphatischer Fett- oder Wachssäuren und gegebenenfalls Polydimethylsiloxanen verwendet werden, wobei R einen geradkettigen Alkylrest mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen darstellt und das Trennmittel in Form von Lösungen oder Suspensionen in bekannten organischen Lösungsmitteln zur Anwendung kommt.
2. Trennmittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der geradkettige Alkylrest des Imides vorzugsweise aus 12 bis 18 C-Atomen besteht.
 3. Trennmittel nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phthalimide in Mengen von 5 bis 15 Gew.-Teilen, bezogen auf den Feststoff, im Trennmittel enthalten sind.
 4. Trennmittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mikrokristallinen Wachse Erstarrungspunkte $> 70^{\circ}\text{C}$ aufweisen und in Mengen von 80 bis 96 Gew.-Teilen, vorzugsweise 88 bis 92 Gew.-Teilen, bezogen auf den Feststoff, enthalten sind.

5. Trennmittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-Teile, Amide und/oder Bisamide und/oder Aminoester höherer aliphatischer Fett- oder Wachssäuren im Feststoff enthalten sind.
6. Trennmittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Trennmittel gegebenenfalls 0,1 bis 1,0 Gew.-% Polydimethylsiloxane im Viskositätsbereich 50 bis 1000 cP/20 °C, vorzugsweise 100 bis 500 cP/20 °C, zugesetzt werden.
7. Trennmittel nach Punkt 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennmittel in einer Konzentration von 1 bis 15 Gew.-% in organischen Lösungsmitteln zur Anwendung kommt.