



F. C. 30-1-76

B.29C

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: ES 4754.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de espuma de poliuretano.

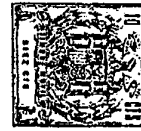
=====

Solicitante: HENKEL & CIE. GmbH., entidad alemana, residente en Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen, República Federal Alemana.

=====

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de cuerpos espumados, de espuma de poliuretano, en donde como agentes de desmoldeo se emplean sales de aluminio de una mezcla de ácidos grasos.

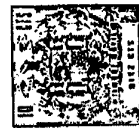
427175



- 2 -

La obtención de materiales espumados de poliuretano se efectúa en parte en forma continua, por espumación libre, en los llamados "bloques", en parte en moldes cerrados, donde según la composición de las mezclas de espuma de poliuretano se forman espumas de células abiertas o de células cerradas, con o sin piel exterior cerrada. La separación de los materiales espumados formados presenta, en el caso de las espumas de poliuretano, unos problemas especiales, ya que los isocianatos de bajo peso molecular empleados para su obtención y que son conocidos como adhesivos para distintas finalidades, se pueden poner fácilmente en contacto con la pared del molde. Estas dificultades en el desmoldeo, que ya se presentan en el poliuretano de colada, se aumentan considerablemente en la espuma de poliuretano debido a la constitución del material. En comparación con el poliuretano de colada denso, el material espumado muestra una resistencia al rasgado considerablemente más reducida, de manera que se pueden presentar más fácilmente roturas de material durante el desmoldeo. Exigencias y dificultades especiales se presentan adicionalmente en la obtención de los materiales espumados con superficie cerrada, los así llamados materiales espumados integrales, ya que en estos cuerpos de material espumado se exige una reproducción impecable de la pared del molde, también después de emplear durante largo tiempo la pared del molde. Además, en muchos casos se efectúa una pigmentación ulterior de la capa superficial mediante el llamado decapado, por ejemplo, en la fabricación de calzado.

Decapados adecuados se componen, por ejemplo, de soluciones de colorantes orgánicos con una mezcla de disolventes. Ya con una asperización reducida en la superficie, que por



ejemplo puede estar implicada por el soltado de pellejos finísimos, dan unos teñidos desiguales que se aprecian como manchas o defectos del corrido y que no se pueden tolerar. En otros casos, por ejemplo, en la fabricación de respaldos, almohadones, así como otras partes de muebles se exigen unas superficies totalmente igualadas y brillantes, que en caso dado permitan un lacado libre de manchas.

Estas dificultades, acabadas de mencionar, hasta ahora solo se pueden contrarrestar en forma insatisfactoria mediante el empleo de cantidades relativamente grandes de agentes de separación, que preferentemente se componen de soluciones de ceras de hidrocarburos, en parte en mezcla con siliconas, en bencina o disolventes similares. En algunos casos es necesario aplicar pastas céricas sobre la pared del molde e introducir las por pulimento para alisar la superficie, un procedimiento que, especialmente para la obtención de espumas integrales, no puede ser empleado ya que las pequeñas desigualdades de la superficie del molde, que se han de reflejar en el material espumado, quedan allanadas por el agente de desmoldeo. Como en la práctica, por razones de servicio, son deseados aquellos agentes de separación o desmoldeo que debido a los breves tiempos de compás de 30 a 60 segundos formen muy rápidamente una película de agente desmoldeador igualada en el molde, resultan estos agentes de desmoldeo antes mencionados poco adecuados para la separación del molde de las espumas de poliuretano.

También se han propuesto, como agentes de desmoldeo, las sales metálicas del ácido esteárico, ácido oléico, ácido nafténico, ácido behénico, ácido erucico o ácido monténico, que como componente metálico contienen calcio, magnesio, es-

427175

- 4 -



troncio, bario, aluminio, zinc, manganeso, bismuto o plata. Estas sales metálicas tienen la desventaja de que se disuelven defectuosamente en los disolventes orgánicos de fácil volatilidad, con lo que se dificulta mucho el desarrollo de la película del agente desmoldeador igualadamente delgada en los moldes y, por lo tanto, se forman superficies muy desiguales.

La presente invención tiene por lo tanto el cometido de hallar un agente de desmoldeo que, aplicado como solución en forma de capa muy delgada sobre la pared del molde, posea un alto efecto separador para espumas de poliuretano, especialmente para espumas de poliuretano integrales y que, al mismo tiempo, garantice una constitución impecable de la superficie, en caso dado, una reproducción exacta de la superficie del molde y que, además, cree condiciones favorables para un eventual tratamiento ulterior de la superficie mediante decapado, lacado, pegado o manipulaciones similares.

Este cometido se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de espuma de poliuretano, en el que los componentes de paetida, polioliol y diisocianato orgánico, se mezclan entre si bajo adición de un agente de propulsión, la mezcla obtenida se vierte en moldes precalentados, preparados con un agente de desmoldeo, se deja solidificar allí y el cuerpo moldeado obtenido se suelta del molde, caracterizado porque el agente de desmoldeo se prepara a partir de una solución al 0,1 - 2 % en peso de sales de aluminio de una mezcla de ácidos grasos $C_{12}-C_{22}$ con

- a) 42 - 50 % en peso de ácidos grasos simplemente insaturados, estando el ácido oléico presente como mínimo en un 42 %,
- b) 42 - 48 % en peso de ácidos grasos saturados, estando los ácidos grasos $C_{16}-C_{18}$ presentes como mínimo en un 42 % y



c) 2 - 10 % en peso de ácidos grasos, varias veces insaturados,
en disolventes orgánicos volátiles.

5 La proporción de los ácidos grasos simplemente insaturados en las mezclas de ácidos grasos presenta en cantidad preponderante el ácido oleico con un 42 % como mínimo, que puede estar acompañada de cantidades más pequeñas, en una magnitud de un 2 - 8 %, de ácido hexadecénico. La proporción en ácidos grasos saturados se puede componer de ácido
10 láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido araquínico y ácido behénico, teniendo los ácidos láurico, mirístico, margárico, araquínico y behénico una importancia solo subordinada, ya que su proporción en la mezcla de ácidos grasos no asciende a más de un 6 %.

15 La cantidad principal de los ácidos grasos saturados en la mezcla de ácidos grasos está representada por los ácidos grasos $C_{16} - C_{18}$, ácido palmítico y ácido esteárico, pudiendo ascender la cantidad del ácido palmítico a un 22 - 28 % y del ácido esteárico a un 14-20 % de la mezcla de ácidos grasos total. La proporción en ácidos grasos varias veces insaturados en una magnitud de un 2 - 10 % se compone principalmente de ácido linólico que puede ir acompañada de pequeñas cantidades de ácido linolénico. La cantidad de ácido linólico en la totalidad de la mezcla de ácidos grasos oscila
20 entre los valores de un 3 - 8 %.

25 Las sales de aluminio de tales mezclas de ácidos grasos tienen un excelente efecto desmoldeador y garantizan una excelente constitución de la superficie de los cuerpos moldeados obtenidos. Los agentes de desmoldeo de la presente
30 invención se destacan, además, por un rendimiento muy elevado.

427175

- 6 -



5 Las sales de aluminio de las mezclas de ácidos grasos,
a emplear como agentes desmoldeadores, se emplean en forma de
soluciones al 0,1 - 2 %, preferentemente 0,5 - 1 %, en disol-
ventes orgánicos fácilmente volátiles. Como disolventes en-
tran en consideración los hidrocarburos alifáticos y aromáti-
cos de fácil volatilidad, los hidrocarburos clorados, así co-
mo sus mezclas o mezclas de los disolventes mencionados con
cetonas, de las cuales son de mencionar, como ejemplo, las
bencinas ligeras de mezclas de pentanos hasta heptanos, to-
lueno, xileno, cloruro metilénico, dicloroetileno, tricloro-
10 etileno, acetona y metiletilcetona.

Es posible desmoldear varias veces después de una so-
la aplicación de las soluciones de las sales de aluminio de
las mezclas de ácidos grasos según la presente invención.
15 Por otra parte se obtiene, con una aplicación continua del
agente de desmoldeo, una cuota de deshechos muy reducida por
espuma de poliuretano adherida, también cuando la aplicación
del agente de desmoldeo se efectúe con menos esmero. Como
es suficiente una cantidad muy reducida de las sales de alu-
minio de la presente invención para lograr un efecto de des-
moldeo impecable, no presenta dificultades la reproducción
de las características más pequeñas de la superficie del mol-
de en el material espumado. Las piezas moldeadas de poliure-
tano, o de espuma de poliuretano, desmoldeadas con ayuda de
20 las sales de aluminio de la presente invención, que se tra-
tan sin limpieza intermedia con decapados de colorantes o la-
cas, muestran, después del secado, un aspecto totalmente igua-
lado sin manchas o defectos de corrimiento.

Para el empleo como agentes desmoldeadores se untan
30 o pulverizan los moldes de acero, aluminio, acero cromado o



resina sintética empleados para la obtención de las piezas moldeadas de poliuretano o bien de espuma de poliuretano, en delgada capa, con las soluciones de las sales de aluminio de las mezclas de ácidos grasos de la presente invención.

5 Los ejemplos dados a continuación explican con más detalle el objeto de la presente invención sin por ello limitarle.

Ejemplos

10 Con ayuda de las comprobaciones mencionadas a continuación se determinó el efecto de desmoldeo de las capas de desmoldeo preparadas mediante las sales de aluminio de mezclas de ácidos grasos según la presente invención y otros productos comparativos.

A) Separación de material espumado de poliuretano duro

15 (Denominación de marca: BAYDUR 20 de Farbenfabriken Bayer AG)

Receta: 100 partes en peso de polioli (DESMOPHEN DD 1650)

10 partes en peso de agente de propulsión (Monofluor
triclorometano)

20 105 partes en peso de difenilmetanodiisocianato "en
bruto" (DESMODUR 44 V 10)

Los componentes se mezclan, en la secuencia indicada, rápidamente entre si y se vierten en un molde de acero que se había calentado previamente a $55 \pm 5^{\circ}\text{C}$, y allí se espumó
abierto. Después de 15 minutos a 55°C , se desmoldeó la espuma de poliuretano formada.

25 Chapas adaptadas al fondo del molde (18 x 12 cm), de acero inoxidable, se limpiaron con un agente de limpieza, se enjuagaron repetidas veces con agua y finalmente con acetona y se secaron. A continuación se calentaron las chapas previamente a 55°C y se pulverizaron una vez con solución al 1 % de
30

427175

- 8 -



solución de agente de desmoldeo. Las chapas se colocaron sobre el fondo del molde y a continuación se vertió la mezcla de poliuretano.

Después de desmoldear se enjuició la separación de las chapas de la espuma de poliuretano:

1 = separación espontanea

2 = separación bajo ligera aplicación de fuerza

3 = separación bajo gran aplicación de fuerza, rotura en la espuma de poliuretano en algunos pequeños lugares

4 = rotura en la espuma de poliuretano en un 10 - 50 % de la superficie de separación

5 = rotura en la espuma de poliuretano en más de un 50 % de la superficie de separación.

B) Separación de espuma integral, semidura

(Denominación de marca BAYFLEX 30, Farbenfabriken Bayer AG.)

Receta: 100 partes en peso de mezcla previa de eterpoliol, agente de propulsión y sistema catalizador de amina (DESMOPHEN 5900 BT)

45 partes en peso de DESMODUR estabilizado contra hidrólisis "en bruto" (DESMODUR CD).

Los componentes se mezclan rápidamente a temperatura ambiente y se vierten en un molde cilíndrico ligeramente cónico, previamente calentado a $55 \pm 5^{\circ}\text{C}$. El molde tenía 110 mm de altura, el diámetro en el fondo era de 110 mm, en la tapa de 95 mm para facilitar el desmoldeo. El grado de llenado (= peso específico de la pieza moldeada) ascendió a 280 g/l. Después de cargar y cerrar el molde se mantuvo la masa durante 15 minutos a 55°C , a continuación se desmoldeó el cuerpo espumado y después de almacenar durante 1,5 horas, para enfriar el interior de la espuma aún caliente, menos resisten-



te a la rotura, se efectuó la comprobación de separación propiamente dicho. Para comprobar el efecto separador de distintos agentes de desmoldeo se colocó en el fondo del molde un disco de metal que tenía un diámetro de 58 mm y un espesor de 5 mm y sobre cuya "superficie de adhesión", para aumentar la misma, se colocaron nueve cubos con una superficie base de 1 cm² y una altura de 5 mm manteniendo espacios de separación de 5 mm en cada caso. De esta manera, la superficie total ascendió a 55,6 cm². El "cuerpo de adhesión" se fabricó en una sola pieza por fresado. Sobre la superficie se apreciaban claramente las huellas del fresado.

Como contrapieza al "cuerpo de adhesión" se sujetó en la tapa del molde un disco provisto de un tornillo roscado de un diámetro de unos 40 mm de manera que después del espumado quedase rodeado por todas partes de la espuma de poliuretano. El cuerpo de ensayo, así fabricado, se empleó en triple forma para enjuiciar el compuesto empleado como agente desmoldeador:

- a) Mediante sujeción en una máquina desgarradora, se determinó la fuerza de separación, en kg, con una velocidad de desgarre de 50 mm/min,
- b) La fuerza de separación se midió según a), pero repetido sin la nueva aplicación de agente desmoldeador. Se enjuició el número de desmoldeamientos hasta la presencia de la primera rotura en la espuma debido al cese del efecto separador.
- c) Después de la separación del cuerpo de adhesión, se enjuició visualmente la superficie de la espuma.
- C) Separación de espuma integral, semidura.

(Denominación de marca BAYFLEX 30, Farbenfabriken Bayer AG)

427 175

- 10 -



Receta: 100 partes en peso de mezcla previa de eterpoliol, agente de propulsión y sistema de catalizador de amina (DESMOPHEN 5900 BT)

5 55 partes en peso de DESMODUR 44 estabilizado contra hidrólisis, "en bruto" (DESMODUR CD).

1) Espumación libre sobre chapas de acero

10 Los componentes se mezclaron, a temperatura ambiente, rápidamente entre si y se vertió en un molde de acero, ajustado a temperatura ambiente, donde se espumó en forma abierta. Después de 10 minutos a temperatura ambiente (o bien a la temperatura de reacción) se desmoldeó la espuma de poliuretano formada.

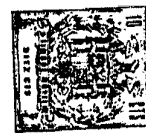
15 Chapas de acero inoxidable ajustadas exactamente al fondo del molde (18 x 12 cm) se limpiaron cuidadosamente, se secaron y a temperatura ambiente se pulverizaron una vez con solución al 1 % de solución de agente de desmoldeo. Las chapas se colocaron en el fondo del molde y a continuación se vertió la mezcla de espuma de poliuretano.

20 El enjuiciamiento del efecto separador se efectuó según el esquema descrito bajo A).

2) Espumación libre sobre el fondo del molde de resina epoxi⁺

25 Los componentes se elaboraron como en C) 1) y se vertió sobre una placa de resina epoxi esmeradamente limpiada (30 x 20 x 1 cm), que, a temperatura ambiente, se había pulverizado con una solución al 1 % de agente de desmoldeo. Después de almacenar durante 10 minutos a temperatura ambiente (o bien temperatura de reacción) se desmoldeó la espuma de poliuretano.

30 El enjuiciamiento del efecto separador se efectuó según el esquema descrito bajo A).



+) Araldit SW/Endurecedor HY (10:2 partes en peso) Fa. CIBA-GEIGY.

3) Espumación bajo presión sobre fondo de molde de resina epoxi +)

5 Los componentes se elaboran como en C) 1) y se vierte en el molde ajustado a temperatura ambiente. El molde se componía de una placa de resina epoxi introducida en un marco de madera, un marco de madera colocado encima (medidas interiores 16 x 16 x 3 cm) y una tapa de acero de 5 mm de espesor que durante el proceso de espumación a presión se oprimió mediante dos mordazas de tornillo.

10 El fondo del molde de resina epoxi se pulverizó con el agente de desmoldeo a comprobar análogo a C) 2). Las paredes interiores del marco de madera, colocado encima, y el lado interior de la tapa se trataron asimismo con agente de desmoldeo.

15 Después de almacenar durante 10 minutos a temperatura ambiente (o bien a temperatura de reacción) se desmoldeó la espuma de poliuretano.

20 El enjuiciamiento del efecto separador sobre el fondo del molde de resina epoxi se efectuó según el esquema descrito bajo A).

25 1) Para la realización de este ensayo se disolvió la sal de aluminio de las mezclas de ácidos grasos, indicadas a continuación, a una solución al 1 % en cloruro metilénico.

30

C ₁₄ saturado	=	1,7 % (ácido mirístico)
C ₁₆ saturado	=	26,0 % (ácido palmítico)
C ₁₆ insaturado	=	4,5 % (ácido hexadecénico)
C ₁₇ saturado	=	2,2 % (ácido margárico)
C ₁₈ saturado	=	16,2 % (ácido esteárico)

427175

- 12 -



C₁₈ insaturado = 44,5 % (ácido oléico)
C₁₈ 2 veces insaturado = 4,9 % (ácido linólico)

5 Al pulverizar esta solución sobre los moldes de metal se forma una película muy delgada, igualada, prácticamente invisible, evaporándose el disolvente prácticamente en su totalidad en pocos segundos.

La comprobación efectuada dió los siguientes resultados:

10 †) Araldit SW/endurecedor HY (10:2 partes en peso) Fa. CIBA-
-GEIGY

Efecto de separación según la comprobación A): Nota 1

Valor de adhesión según comprobación B) a): 13 kg

Desmoldeamientos posibles hasta adherirse por primera vez la espuma de poliuretano según la comprobación B) b):

10

Enjuiciamiento visual según B) c):

Superficie de espuma brillante, libre de manchas, exacta reproducción de la superficie del cuerpo de ensayo

20 Efecto de separación según la comprobación C) 1):

Nota 1

Enjuiciamiento visual según C) 1) A):

Superficie de espuma brillante, libre de manchas, exacta reproducción de la superficie del cuerpo de ensayo

25 Efecto de separación según la comprobación C) 2):

Nota 1

30 Enjuiciamiento visual según C) 2) A):

Superficie de espuma brillante, libre de manchas, exacta reproduc-



ción de la superficie del cuerpo de ensayo

	Efecto de separación según la comprobación C) 3):	Nota 1
5	Enjuiciamiento visual según C) 3) A):	Superficie brillante, exacta reproducción de la superficie del cuerpo de ensayo.
10	2) Como comparación se emplearon, para las comprobaciones según A y B, la sal de aluminio del ácido esteárico, así como la sal de aluminio del ácido oléico en solución al 1 % en cloruro metilénico. Los resultados se mencionan a continuación: <u>Sal de aluminio del ácido esteárico:</u>	
	Efecto de separación según la comprobación A):	Nota 2
15	Valor de adhesión según la comprobación B) a):	13 kg
	Desmoldeamientos posibles hasta adherirse por primera vez la espuma de poliuretano según la comprobación B) b):	
20	Enjuiciamiento visual según B) c):	Superficie parcialmente brillante, pero sin embargo con burbujas.
25	La sal de aluminio del ácido esteárico no se disuelve totalmente en los disolventes de rápida evaporación (cloruro metilénico o bencina 65/95°C).	
	<u>Sal de aluminio del ácido oléico:</u>	
	Efecto de separación según la comprobación A):	Nota 2
30	Valor de adhesión según la comprobación B) a):	17 kg

42717



Desmoldeamientos posibles hasta adherirse por primera vez la espuma de poliuretano según la comprobación B) b):

5

Enjuiciamiento visual según B) c):

Superficie fuertemente ampollada, manchada.

5

3) En un ulterior ensayo comparativo se empleó la sal de aluminio del ácido graso de palma hidrogenado (C₁₂-C₁₈) en solución al 1 % en cloruro metilénico para efectuar las comprobaciones según A) y B). Los resultados se mencionan a continuación:

10

Efecto de separación según la comprobación A):

Nota 2

Valor de adhesión según la comprobación B) a):

19 kg

15

Desmoldeamientos posibles hasta adherirse por primera vez la espuma de poliuretano según la comprobación B) b):

7

Enjuiciamiento visual según B) c):

Superficie con burbujas y manchada.

20

4) En este ensayo comparativo se empleó la sal de aluminio de la mezcla de ácidos grasos mencionados a continuación en una solución al 1 % en cloruro metilénico para las comprobaciones según A) y B):

C ₁₂ saturado	=	1,9 % (ácido láurico)
C ₁₄ saturado	=	0,7 % (ácido mirístico)
C ₁₆ saturado	=	13,9 % (ácido palmítico)
C ₁₈ saturado	=	5,5 % (ácido esteárico)
C ₁₈ insaturado	=	48,5 % (ácido oléico)
C ₁₈ 2 veces insaturado	=	28,4 % (ácido linólico)
C ₂₀ saturado	=	1,1 % (ácido araquínico)

25

30



Los resultados se mencionan a continuación.

	Efecto de separación según la comprobación A):	Nota 2
5	Valor de adhesión según la comprobación B) a):	17 kg
	Desmoldeamientos posibles hasta adherirse por primera vez la espuma de poliuretano según la comprobación B) b):	5
10	Enjuiciamiento visual según B) c):	Superficie desigual, manchada y parcialmente brillante.

- N O T A -

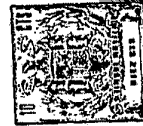
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS MOLDEADOS DE ESPUMA DE POLIURETANO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de espuma de poliuretano, en las cuales los componentes de partida polioliol y diisocianato orgánico se mezclan entre si bajo adición de un agente de propulsión, la mezcla obtenida se vierte en moldes previamente calentados preparados con un agente desmoldeador, se deja solidificar allí y el cuerpo moldeado obtenido se suelta del molde, caracterizado porque el agente desmoldeador se prepara a partir de una solución al 0,1 - 2 % en peso de sales de aluminio de una mezcla de ácidos grasos C₁₂ - C₂₂ con:



427173

- 16 -



- 5
- a) 42 - 50 % en peso de ácidos grasos simplemente insaturados, estando el ácido oléico presente como mínimo en un 42 % en peso.
 - b) 42 - 48 % en peso de ácidos grasos saturados, estando los ácidos grasos C₁₆-C₁₈ presentes como mínimo en un 42 % en peso y
 - c) 2 - 10 % en peso de ácidos grasos varias veces insaturados, en disolventes orgánicos volátiles.

10

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque entre los ácidos grasos saturados mencionados bajo b) se encuentra el ácido palmítico en una cantidad de un 22 - 28 % en peso y el ácido esteárico en una cantidad de un 14 - 20 % en peso en la mezcla de ácidos grasos total.

15

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la cantidad de ácido linólico en la mezcla de ácidos grasos total asciende a un 3 - 8 % en peso.

20

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque el agente de desmoldeo se compone de una solución al 0,5 - 1 % en peso de las sales de aluminio de la mezcla de los ácidos grasos.

25

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque el agente de desmoldeo se compone de una solución de las sales de aluminio de la mezcla de ácidos grasos en hidrocarburos alifáticos o aromáticos volátiles, hidrocarburos clorados, así como sus mezclas, o mezclas de los disolventes antes mencionados con cetonas.



42113

- 17 -



6ª.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de espuma de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 11 JUN. 1974

HENKEL & CIE. GmbH.

J. GOMEZ AGUIRRE Y CASSET
p. Firmado: L. Gastó Fernández