

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 627**

51 Int. Cl.:

C09D 175/04	(2006.01)
C08J 9/00	(2006.01)
C08J 9/30	(2006.01)
C08L 75/04	(2006.01)
D06N 3/00	(2006.01)
B01F 17/00	(2006.01)
C07C 69/33	(2006.01)
D06N 3/14	(2006.01)
C08J 9/28	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2017 PCT/EP2017/067655**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2018 WO18015260**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2017 E 17737827 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3487945**

54 Título: **Empleo de ésteres de poliol para la producción de revestimientos de material sintético porosos**

30 Prioridad:

19.07.2016 EP 16180041

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.11.2020

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**KLOSTERMANN, MICHAEL;
GLOS, MARTIN;
VON HOF, JAN MARIAN;
DAHL, VERENA;
EILBRACHT, CHRISTIAN;
SPRINGER, OLIVER y
WENK, HANS HENNING**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 795 627 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

Empleo de ésteres de polioli para la producción de revestimientos de material sintético porosos

La presente invención se sitúa en el campo de revestimientos de material sintético, cuero artificial y ésteres de polioli.

5 Esta se refiere en especial a la producción de revestimientos poliméricos porosos, preferentemente revestimientos de poliuretano porosos bajo empleo de ésteres de poliglicerina como aditivos.

Los materiales textiles revestidos con materiales sintéticos, como por ejemplo cuero artificial, están constituidos generalmente por un soporte textil, sobre el que se lamina una capa polimérica porosa, que está recubierta a su vez con una capa superior, o bien un barniz de acabado.

10 En este caso, la capa polimérica porosa presenta preferentemente poros en el intervalo de micrómetros, es permeable al aire y con ello respirable, es decir, permeable para vapor de agua, pero resistente al agua. En el caso de la capa porosa se trata frecuentemente de poliuretano poroso. Actualmente, la producción de capas de poliuretano porosas se efectúa generalmente mediante un procedimiento de coagulación, en el que se emplea DMF como disolvente. No obstante, debido a consideraciones ecológicas, este método de producción recibe cada vez más críticas, de modo que este se debe reemplazar gradualmente por otras tecnologías más ecológicas. Una de estas tecnologías se basa en dispersiones de poliuretano acuosas, las denominadas PUDs. Estas están constituidas generalmente por micropartículas de poliuretano dispersadas en agua, el contenido en cuerpo sólido se sitúa generalmente en el intervalo de 30-60 % en peso. Para la producción de una capa de poliuretano porosa, estas PUDs se espuman mecánicamente, se aplican sobre un soporte (grosos de capa típicamente entre 300-2000 µm), y a continuación se secan a temperatura elevada. Durante este paso de secado se produce una evaporación del agua contenida en el sistema de PUD, con lo cual se produce una pelliculación de las partículas de poliuretano. Para aumentar adicionalmente la resistencia mecánica de la película, durante el proceso de producción se pueden añadir adicionalmente al sistema de PUD (poli)isocianatos hidrófilos, que pueden reaccionar con restos OH libres, presentes en la superficie de las partículas de poliuretano, y conducen de este modo a una reticulación adicional de la película de poliuretano.

Tanto las propiedades mecánicas como también las propiedades hápticas de revestimientos de PUD producidos de este modo se determinan decisivamente por la estructura celular de la película de poliuretano porosa. Además, la estructura celular de la película de poliuretano porosa tiene influencia sobre la permeabilidad al aire, o bien la actividad respiratoria del material. En este caso, se pueden obtener propiedades especialmente buenas con células de distribución lo más fina, homogénea posible. Para influir sobre la estructura celular durante el procedimiento de producción descrito anteriormente es habitual añadir agentes tensioactivos al sistema de PUD antes, o bien durante el espumado mecánico. Por una parte, los correspondientes agentes tensioactivos conducen a que durante el proceso de espumado se puedan aceptar cantidades suficientes de aire en el sistema de PUD. Por otra parte, los agentes tensioactivos tienen una influencia directa sobre la morfología de las burbujas de aire generadas de este modo. También se influye decisivamente sobre la estabilidad de las burbujas de aire a través del tipo de agente tensioactivo. Esto es importante en especial durante el secado de revestimientos de PUD espumados, ya que de este modo se pueden evitar defectos de secado, como engrosamiento celular o grietas de secado.

En el estado de la técnica se dan a conocer una serie de agentes tensioactivos iónicos y no iónicos, que se pueden emplear para la producción de materiales compuestos textiles porosos, basados en PUD. En este caso, por lo general son especialmente preferentes agentes tensioactivos aniónicos a base de estearato amónico, véase, por ejemplo, los documentos US 2015/0284902 A1 o US 2006/0079635 A1.

No obstante, el empleo de estearato amónico va acompañado de diversos inconvenientes. Por una parte, el estearato amónico es sensible frente al agua calcárea. En este caso, en dispersiones poliméricas que contienen iones calcio se pueden formar jabones de calcio insolubles, lo que conlleva floculaciones, o bien una gelificación de la dispersión polimérica. El cuero artificial producido a base de estearato amónico tiene además el inconveniente de que, en contacto con agua calcárea, se pueden formar jabones de calcio en la superficie del cuero artificial, que se presentan como manchas blancas. Esto es indeseable en especial en el caso de cuero artificial teñido de oscuro. Además, el estearato amónico presenta el inconveniente de presentar una capacidad de migración bastante elevada en la película de poliuretano desecada. En este caso, en especial en contacto con agua se puede producir una película lubricante de sensación desagradable en la superficie del revestimiento del cuero artificial. Otro inconveniente del estearato amónico es que se debe emplear generalmente en combinación con otros agentes tensioactivos para poder adquirir verdaderamente una estabilidad de espuma suficiente; en este caso, en el estado de la técnica se describen, por ejemplo, sulfosuccinatos. Estos componentes adicionales conducen a una complejidad elevada en la aplicación.

Por lo tanto, es tarea de la presente invención posibilitar un espumado eficiente de sistemas de PUD sin tener que aceptar los inconvenientes enumerados en el estado de la técnica, que acompañan al empleo de estearato amónico. Sorprendentemente, se descubrió que el empleo de ésteres de poliglicerina posibilita la solución de la tarea planteada.

5 Por lo tanto, es objeto de la presente invención el empleo de ésteres de poliglicerina como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas para la producción de revestimientos poliméricos porosos, preferentemente para la producción de revestimientos de poliuretano porosos. En este caso, la capa polimérica porosa a producir según la invención (es decir, el revestimiento polimérico poroso) presenta preferentemente poros en el intervalo de micrómetros, siendo el tamaño celular medio preferentemente menor que 150 μm , preferentemente menor que 120 μm , en especial preferentemente menor que 100 μm , de modo muy especialmente preferente menor que 75 μm . El grosor de capa preferente se sitúa en el intervalo de 10-10000 μm , preferentemente de 50-5000 μm , de modo más preferente de 75-3000 μm , en especial de 100-2500 μm .

15 El empleo de ésteres de poliglicerina según la invención tiene sorprendentemente diversas ventajas. Este posibilita un espumado eficiente de la dispersión polimérica. En este caso, las espumas producidas de este modo se distinguen por una estructura de poro extraordinariamente fina con distribución celular especialmente homogénea, lo que influye a su vez muy ventajosamente sobre las propiedades mecánicas y hápticas de los revestimientos poliméricos porosos, que se produjeron a base de estas espumas. Por lo demás, de este modo se puede mejorar la permeabilidad al aire, o bien la actividad respiratoria del revestimiento.

20 Una ventaja adicional de los ésteres de poliglicerina a emplear según la invención es que posibilitan la producción de espumas especialmente estables. Por una parte, esto influye ventajosamente sobre su elaborabilidad. Por otra parte, la estabilidad de espuma incrementada tiene la ventaja de que se pueden evitar defectos de secado, como engrosamiento celular o grietas de secado, durante el secado de espumas correspondientes. Además, la estabilidad de espuma mejorada permite un secado más rápido de las espumas, lo que ofrece ventajas técnicas de proceso desde el punto de vista tanto ecológico como también económico.

25 Otra ventaja de los ésteres de poliglicerina a emplear según la invención es que estos ya no son aptos para migración en la película polimérica desecada, en especial la película de poliuretano, especialmente si durante el secado se añaden aún al sistema (poli)isocianatos (hidrófilos) adicionales.

30 Una ventaja adicional de los ésteres de poliol a emplear según la invención es que pueden conducir a un desarrollo de viscosidad de la dispersión espumada, no desecada. A su vez, esto puede influir ventajosamente sobre la elaborabilidad de la espuma. Por lo demás, en caso dado, de este modo se puede prescindir del empleo de agentes espesantes adicionales para el ajuste de la viscosidad de la espuma, o bien reducir su concentración de empleo, lo que conlleva ventajas económicas.

Otra ventaja de los ésteres de poliglicerina a emplear según la invención es que son poco sensibles, o bien no son en absoluto sensibles frente al agua calcárea.

35 Una ventaja adicional de los ésteres de poliglicerina a emplear según la invención es que conducen a una estabilización suficiente de espumas basadas en dispersiones poliméricas acuosas también sin el empleo de agentes tensioactivos adicionales. De este modo se puede reducir por parte del usuario la complejidad en la composición de una formulación de espuma apropiada.

40 En el sentido de la presente invención total, el concepto de ésteres de poliglicerina incluye también sus derivados iónicos, preferentemente los derivados fosforilados y sulfatados, en especial ésteres de poliol fosforilados. Estos derivados de ésteres de poliol, en especial ésteres de poliol fosforilados, son ésteres de poliol empleables preferentemente según la invención. Estos y otros derivados de ésteres de poliol se describen aún más detalladamente a continuación, y son empleables de modo preferente en el ámbito de la invención.

45 A continuación, la invención se explica adicionalmente y de manera ejemplar sin que la invención se limite a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores (intervalos) o compuestos individuales. En el caso de datos porcentuales, si no se indica lo contrario se trata de datos en porcentaje en peso. Si a continuación se indican parámetros que se determinaron mediante medición, si no se indica lo contrario, las mediciones se realizaron a una temperatura de 25°C y a una presión de 101.325 Pa.

Los polioles empleados para la producción de ésteres de poliol según la invención son poliglicerinas.

Para la producción de ésteres de poliol según la invención son empleables ácidos monocarboxílicos y/o ácidos di- y/o tricarboxílicos polifuncionales. Los ácidos carboxílicos preferentes, empleables para la producción de ésteres de poliol

según la invención, corresponden a la forma general R-C(O)OH, siendo R un resto hidrocarburo monovalente alifático, saturado o insaturado con 3 a 39 átomos de C, preferentemente 7 a 21, de modo especialmente preferente con 9 a 17 átomos de carbono. En este caso son especialmente preferentes ácidos carboxílicos seleccionados a partir de ácido butírico (ácido butanoico), ácido caprónico (ácido hexanoico), ácido caprílico (ácido octanoico), ácido caprílico (ácido decanoico), ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido aráquico (ácido eicosanoico), ácido behénico (ácido docosanoico), ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácido palmitoleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido oleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido eláidico (ácido (E)-9-octadecenoico), ácido cis-vaccénico (ácido (Z)-11-octadecenoico), ácido linoleico (ácido (9Z,12Z)-9,12-octadecadienoico), ácido alfa-linolénico (ácido (9Z,12Z,15Z)-9,12,15-octadecatrienoico), ácido gamma-linolénico (ácido (6Z,9Z,12Z)-6,9,12-octadecatrienoico), ácido di-homogamma-linolénico (ácido (8Z,11Z,14Z)-8,11,4-eicosatrienoico), ácido araquidónico (ácido (5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-eicosatetraenoico), ácido erúxico (ácido (Z)-13-docosenoico), ácido nervónico (ácido (Z)-15-tetracosenoico), ácido ricinoleico, ácido hidroxiesteárico y ácido undecenílico, así como sus mezclas, como por ejemplo ácido de aceite de colza, ácido graso de soja, ácido graso de girasol, ácido graso de cacahuete y ácido graso de aceite de pino. Son muy especialmente preferentes ácido palmítico y ácido esteárico, así como en especial las mezclas de estas sustancias.

Las fuentes de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos apropiados, especialmente glicéridos, pueden ser grasas, aceites o ceras vegetales o animales. A modo de ejemplo se pueden emplear: manteca de cerdo, suero de bovino, grasa de oca, grasa de pato, grasa de pollo, grasa de caballo, aceite de ballena, aceite de pescado, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de aguacate, aceites de semillas, aceite de coco, aceite de palmiste, manteca de cacao, aceite de semillas de algodón, aceite de semillas de calabaza, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de germen de trigo, aceite de pepitas de uva, aceite de sésamo, aceite de linaza, aceite de habas de soja, aceite de cacahuete, aceite de lupin, aceite de colza, aceite de mostaza, aceite de ricino, aceite de jatropha, aceite de nogal, aceite de yoyoba, lecitina, por ejemplo a base de soja, colza o girasol, aceite de huesos, aceite de sedimentos, aceite de borraja, lanolina, aceite de emú, sebo de ciervo, aceite de marmota, aceite de visón, aceite de borraja, aceite de cardo, aceite de mostaza, aceite de calabaza, aceite de onagra, aceite de pino, así como cera de carnauba, cera de abeja, cera candelilla, cera de oiricuri, cera de caña de azúcar, cera de retama, cera de caranday, cera de rafia, cera de esparto, cera de alfalfa, cera de bambú, cera de cáñamo, cera de abeto Douglas, cera de corcho, cera de sisal, cera de lino, cera de algodón, cera de damar, cera de té, cera de café, cera de arroz, cera de adelfa, cera de abeja o lanolina.

Además puede ser ventajoso que se empleen ácidos di- y tricarboxílicos polifuncionales o anhídridos cíclicos de ácidos di- y tricarboxílicos para la producción de ésteres de polioliol según la invención, mediante lo cual son accesibles poliésteres de polioliol. En el sentido de esta invención, son empleables de modo igualmente preferente ácidos carboxílicos tetrafuncionales y de funcionalidad superior, o bien sus anhídridos. En este caso son preferentes ácidos di- y/o tricarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados con una longitud de cadena de 2 a 18 átomos de C y/o ácidos grasos dímeros, que se obtuvieron mediante dimerización catalítica de ácidos grasos insaturados con 12 a 22 átomos de C. Son ejemplos de ácidos polifuncionales correspondientes ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido de suberina, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico, ácido de tapsia, ácido tartrónico, ácido tartárico, ácido málico o ácido cítrico. De modo especialmente preferente se emplean ácidos di- y tricarboxílicos polifuncionales en combinación con ácidos carboxílicos monofuncionales, como se describen anteriormente, mediante lo cual son accesibles ésteres de polioliol no reticulados.

Son muy especialmente preferentes palmitato de poliglicerina y estearato de poliglicerina, así como mezclas de estas sustancias.

En este caso son especialmente preferentes ésteres de poliglicerina, que corresponden a la Fórmula general 1:

$M_a D_b T_c$ Fórmula 1

siendo

45 $M = [C_3H_5(OR')_2O_{1/2}]$

$D = [C_3H_5(OR')_1O_{2/2}]$

$T = [C_3H_5O_{3/2}]$

a = 2 a 3, en especial preferentemente 2,

b = mayor que 0 a 5, en especial preferentemente 1 a 4,

50 c = 0,

siendo los restos R' independientemente entre sí restos iguales o diferentes de la forma R''-C(O)- o H,

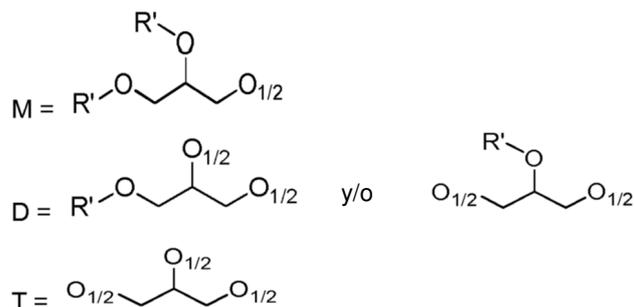
siendo R'' un resto hidrocarburo monovalente alifático, saturado o insaturado con 3 a 39 átomos de C, preferentemente 7 a 21, de modo especialmente preferente con 9 a 17 átomos de carbono,

correspondiendo al menos un resto R' a un resto de la forma R''-C(O)-.

Son aún más preferentes ésteres de poliglicerina que corresponden a la Fórmula general 2:

5 $M_x D_y T_z$ Fórmula 2

siendo



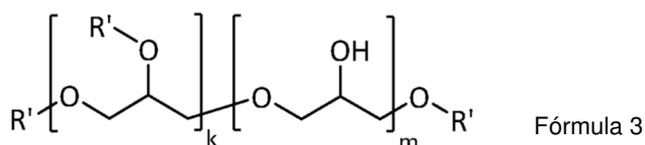
x = 2 a 3, en especial preferentemente 2,

y = mayor que 0 a 5, en especial preferentemente 1 a 4,

z = mayor que 0 a 2, en especial preferentemente 0,

10 bajo la condición de que al menos un resto R' sea diferente a hidrógeno, R' se define además como en la Fórmula 1.

Además son preferentes ésteres de poliglicerina de la Fórmula general 3:



siendo

k = 2 a 3, en especial preferentemente 2,

15 m = mayor que 0 a 5, en especial preferentemente 1 a 3,

bajo la condición de que al menos uno de los restos R' sea un resto de la fórmula R''-C(O)-, y la suma k + m sea mayor que cero, y los fragmentos con los índices k y m estén distribuidos estadísticamente.

20 En el sentido de la presente invención, bajo el concepto "poliglicerina" se debe entender en especial una poliglicerina, que puede contener también glicerina. Por consiguiente, para el cálculo de cantidades, masas y similares, en caso dado se debe considerar concomitantemente una proporción de glicerina. Por consiguiente, poliglicerinas en el sentido de la presente invención son también mezclas que contienen al menos un oligómero de glicerina y glicerina. Respectivamente, se debe entender por oligómeros de glicerina todas las estructuras correspondientes, es decir, por ejemplo compuestos lineales, ramificados y cíclicos.

25 Las distribuciones estadísticas están estructuradas en bloques con un número arbitrario de bloques y una secuencia arbitraria, o están sujetas a una distribución aleatoria, también pueden presentar estructura alternante, o también formar un gradiente a través de la cadena, en especial también pueden formar todas las formas mixtas en las que se

pueden suceder, en caso dado, grupos de diferentes distribuciones. Las realizaciones especiales pueden conducir a que las distribuciones estadísticas estén sujetas a limitaciones debido a la realización. La distribución estadística no se modifica para todas las áreas que no son afectadas por la limitación.

5 Preferentemente, los ésteres de poliglicerina empleables según la invención no presentan más de 4, más preferentemente no más de 3, de modo más preferente no más de 2 restos R' de la forma R''-C(O)-. De modo especialmente preferente, el resto R' se selecciona a partir del grupo de ácidos carboxílicos, como se describe anteriormente.

10 En una forma igualmente preferente de realización de la presente invención, como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas se emplean aquellos ésteres de poliglicerina que son accesibles mediante la reacción de al menos una poliglicerina con al menos un ácido carboxílico, como se describe anteriormente. Las condiciones de reacción apropiadas para esta reacción son temperaturas preferentemente entre 200 y 260°C, así como preferentemente presión reducida en el intervalo entre 20-800 mbar, preferentemente entre 50 y 500 mbar, mediante lo cual es posible una eliminación de agua facilitada.

15 Los ésteres de poliol se pueden caracterizar estructuralmente a través de índices químicos en húmedo, como por ejemplo su índice de hidroxilo, su índice de ácido, así como su índice de saponificación. Los métodos de determinación apropiados para la determinación del índice de hidroxilo son en especial aquellos según las normas DGF C-V 17 a (53), Ph. Eur. 2.5.3 método A y DIN 53240. Los métodos apropiados para la determinación del índice de ácido son en especial aquellos según las normas DGF C-V 2, DIN EN ISO 2114, Ph. Eur. 2.5.1, ISO 3682 y ASTM D 974. Los métodos de determinación apropiados para la determinación del índice de saponificación son en especial aquellos según la norma DGF C-V 3, DIN EN ISO 3681 y Ph. Eur. 2.5.6.

20 Según la invención, es preferente y corresponde a una forma especialmente preferente de realización de la invención que, para la producción del éster de poliglicerina, se emplee una poliglicerina con un grado de condensación medio de 1-20, preferentemente de 2-10, de modo especialmente preferente de 2,5-8. En este caso, el grado de condensación medio *N* se puede determinar por medio del índice de OH (*OHZ*, en mg de KOH/g) de poliglicerina, y está vinculado a éste según:

$$N = \frac{112200 - 18 \cdot OHZ}{75 \cdot OHZ - 56100}$$

25 En este caso, el índice de OH de la poliglicerina se puede determinar como se describe anteriormente. Consecuentemente, para la producción de los ésteres de poliglicerina según la invención son preferentes en especial aquellas poliglicerininas que presentan un índice de OH de 1829 a 824, de modo especialmente preferente de 1352-888, en especial preferentemente de 1244-920 mg de KOH/g.

30 En este caso, la poliglicerina empleada se puede poner a disposición mediante diferentes métodos convencionales, como por ejemplo polimerización de glicidol (por ejemplo catalizada por bases), polimerización de epiclorhidrina (a modo de ejemplo en presencia de una base como NaOH) o policondensación de glicerina. Según la invención, es preferente la puesta a disposición de poliglicerina mediante la condensación de glicerina, en especial en presencia de cantidades catalíticas de una base, en especial NaOH o KOH. Las condiciones de reacción apropiadas son temperaturas entre 200-260°C y presión reducida en un intervalo entre 20 a 800 mbar, en especial entre 50 y 500 mbar, mediante lo cual es posible una eliminación de agua facilitada. Además, son obtenibles diversas poliglicerininas comerciales, por ejemplo de las firmas Solvay, Innovyn, Daicel y Spiga Nord S.p.A.

35 Tanto la reacción de poliglicerina y ácidos carboxílicos, en especial ácido graso y/o ésteres de ácidos grasos (por ejemplo triglicéridos), como también la puesta a disposición de poliglicerina se pueden efectuar según procedimientos extendidos y habituales para el especialista. Se describen procedimientos correspondientes, por ejemplo, en Römpp – Chemie Lexikon (editorial Thieme, 1996).

40 Ya se aclaró que el concepto de ésteres de poliol en el sentido de la presente invención total incluye también sus derivados iónicos, preferentemente los derivados fosforilados y sulfatados, en especial ésteres de poliol fosforilados. En este caso, los ésteres de poliol fosforilados son obtenibles mediante reacción de ésteres de poliol con un reactivo de fosforilación y subsiguiente neutralización opcional, preferentemente obligatoria (véase en especial Industrial Applications of Surfactants. II. Preparation and Industrial Applications of Phosphate Esters. Editado por D. R. Karsa, Royal Society of chemistry, Cambridge, 1990). Los reactivos de fosforilación preferentes en el sentido de esta invención son oxicluro de fósforo, pentóxido de fósforo (P₄O₁₀), y de modo especialmente preferente ácido polifosfórico. En el sentido de la presente invención total, el concepto de éster de poliol fosforilado cubre también los ésteres de poliol fosforilados parcialmente, y asimismo el concepto de ésteres de poliol sulfatados en el sentido de la presente invención cubre también los ésteres de poliol sulfatados parcialmente.

Además, los derivados iónicos de ésteres de poliol en el sentido de la presente invención total se pueden obtener también mediante reacción de poliésteres con ácido di- o tricarboxílico, o bien correspondientes anhídridos cíclicos, de modo especialmente preferente anhídrido de ácido succínico, y neutralización opcional, preferentemente obligatoria. Estos ésteres de poliol son empleables de modo especialmente preferente en el sentido de la presente invención.

Además, los derivados iónicos de ésteres de poliol en el sentido de la presente invención total se pueden obtener también mediante reacción de poliésteres con ácido di- o tricarboxílico insaturado, o bien correspondientes anhídridos cíclicos, y subsiguiente sulfonación, así como neutralización opcional, preferentemente obligatoria. También estos ésteres de poliol son empleables de modo especialmente preferente en el sentido de la presente invención.

En el sentido de la presente invención total, el concepto de neutralización cubre también una neutralización parcial. Para la neutralización, que comprende neutralización parcial, se pueden emplear bases habituales. A estas pertenecen los hidróxidos metálicos hidrosolubles, como por ejemplo hidróxido de bario, estroncio, calcio, talio (I), y preferentemente los hidróxidos de metales alcalinotérreos, que se disocian en iones metálicos e hidróxido, en especial NaOH y KOH, en disoluciones acuosas. A estas pertenecen también las bases anhídras, que reaccionan con agua bajo formación de iones hidróxido, como por ejemplo óxido de bario, óxido de estroncio, óxido de calcio, óxido de litio, óxido de plata y amoniaco. Además de estos álcalis citados anteriormente, también son empleables como bases aquellas sustancias sólidas que presentan reactividad igualmente alcalina en la disolución en agua, sin poseer HO- (en el compuesto sólido), entre las que cuentan, por ejemplo, aminas como mono-, di- y trialquilaminas, pudiéndose tratar también de restos alquilo funcionalizados, como por ejemplo en el caso de amidoaminas, mono-, di- y trialcanolaminas, mono-, di- y triaminoalquilaminas, y por ejemplo las sales de ácidos débiles, como cianuro potásico, carbonato potásico, carbonato sódico, fosfato trisódico, etc.

En relación con derivados iónicos de ésteres de poliol según la invención son muy especialmente preferentes ésteres de poliglicerina fosforilados. En especial estearato de poliglicerina y palmitato de poliglicerina neutralizado, así como mezclas de ambas sustancias, son derivados iónicos de ésteres de poliol preferentes en el sentido de esta invención.

Una forma especialmente preferente de realización de esta invención prevé el empleo según la invención de ésteres de poliol de la Fórmula 1, 2 y/o 3, como se indica anteriormente, con la condición adicional de que éstos estén fosforilados (al menos parcialmente), de modo que estos poliésteres de la Fórmula 1, 2 y/o 3 porten en especial como resto R' al menos un resto (R'''O)₂P(O), siendo los restos R''' cationes independientemente entre sí, de modo preferente Na⁺, K⁺ o NH₄⁺, o iones amonio de mono-, di- y trialquilaminas, pudiéndose tratar también de restos alquilo funcionalizados, como por ejemplo en el caso de amidoaminas, de mono-, di- y trialcanolaminas, de mono-, di- y triaminoalquilaminas o H o R''''-O, siendo R'''' un resto hidrocarburo monovalente alifático, saturado o insaturado con 3 a 39 átomos de C, preferentemente 7 a 22, de modo especialmente preferente con 9 a 18 átomos de carbono, o un resto poliol.

En el caso de los ésteres de poliol sulfatados son especialmente preferentes aquellos que son accesibles mediante reacción de ésteres de poliol con trióxido de azufre o ácido amidosulfónico. En este caso son preferentes ésteres de poliglicerina sulfatados, en especial estearato de poliglicerina sulfatado y palmitato de poliglicerina sulfatado, así como mezclas de ambas sustancias. En una forma especialmente preferente de realización de la presente invención, los poliésteres no se emplean puros, sino en mezcla con al menos un agente cotensioactivo como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas. Son agentes cotensioactivos preferentes según la invención, por ejemplo, amidas de ácido graso, alcoxilatos de alquilo, como por ejemplo etoxilatos de alcohol graso, etoxilatos de nonilfenol, copolímeros en bloques de óxido de etileno-óxido de propileno, betaínas, como por ejemplo amidopropilbetaína, óxidos de amina, agentes tensioactivos amónicos cuaternarios y anfoacetatos. Además, en el caso del agente cotensioactivo se puede tratar de agentes tensioactivos basados en silicona, como por ejemplo agentes tensioactivos de trisiloxano o polietersiloxanos.

Son agentes cotensioactivos especialmente preferentes agentes cotensioactivos iónicos, preferentemente aniónicos. En este caso, son agentes cotensioactivos aniónicos preferentes sales amónicas y/o alcalinas de ácido graso, alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquibencenosulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfosuccinatos, alquilsulfosuccinatos y alquilsarcosinatos. En este caso son especialmente preferentes alquilsulfatos con 12-20 átomos de carbono, más preferentemente con 14-18 átomos de carbono, de modo aún más preferente con más de 16-18 átomos de carbono. En el caso de sales amónicas y/o alcalinas de ácido graso es preferente que estas contengan menos de 25 % en peso de sales de estearato, en especial que estén exentas de sales de estearato.

En el caso de empleo de agentes cotensioactivos es especialmente preferente que la proporción de agente cotensioactivo, referida a la cantidad total de éster de poliol mas agente cotensioactivo, se sitúe en el intervalo de 0,1-50 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0,2-40 % en peso, de modo más preferente en el intervalo de 0,5-30 % en peso, de modo aún más preferente en el intervalo de 1-25 % en peso.

Como ya se ha descrito, es un objeto de la presente invención el empleo de ésteres de poliglicerina como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas para la producción de revestimientos poliméricos porosos. En este caso, las dispersiones poliméricas se seleccionan preferentemente a partir del grupo de dispersiones de poliestireno,

dispersiones de polibutadieno, dispersiones de poli(met)acrilato, dispersiones de éster polivinílico y dispersiones de poliuretano acuosas. La proporción de cuerpo sólido de estas dispersiones se sitúa preferentemente en el intervalo de 20-70 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 25-65 % en peso. Según la invención es especialmente preferente el empleo de ésteres de poliglicerina como aditivos en dispersiones de poliuretano acuosas. En este caso son especialmente preferentes dispersiones de poliuretano basadas en polioles de poliéster, poliesteramida, policarbonato, poliactal y poliéter.

La concentración de empleo de los ésteres de poliglicerina según la invención en dispersiones poliméricas acuosas se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,2-15 % en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo de 0,4-10 % en peso, en especial preferentemente en el intervalo de 0,5-7,5 % en peso, referido al peso total de la dispersión.

Los ésteres de poliglicerina se pueden añadir a la dispersión acuosa tanto puros como también diluidos en un disolvente apropiado. En este caso, los disolventes preferentes se seleccionan a partir de agua, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, butildiglicol, butiltriglicol, etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, polialquilenglicoles a base de EO, PO, BO y/o SO, así como mezclas de estas sustancias. En el caso de diluciones, o bien mezclas acuosas de ésteres de poliol según la invención, puede ser ventajoso añadir compuestos hidrótrofos para la mejora de las propiedades de formulación (viscosidad, homogeneidad, etc.) de la mezcla. En este caso, los compuestos hidrótrofos son compuestos orgánicos hidrosolubles que están constituidos por una parte hidrófila y una parte hidrófoba, pero son de peso molecular demasiado bajo para presentar propiedades tensioactivas. Estos conducen a una mejora de la solubilidad, o bien de las propiedades de solubilidad de sustancias orgánicas, en especial hidrófobas orgánicas, en formulaciones acuosas. El concepto compuestos hidrótrofos es conocido por el especialista. En el ámbito de la presente invención, son preferentes como compuestos hidrótrofos toluenosulfonatos alcalinos y amónicos, xilolsulfonatos alcalinos y amónicos, naftalinsulfonatos alcalinos y amónicos, cumolsulfonatos alcalinos y amónicos, así como fenolalcoxilatos, en especial fenoletoxilatos con hasta 6 unidades alcoxilato.

Además de los ésteres de poliglicerina según la invención, las dispersiones poliméricas acuosas pueden contener otros aditivos, como por ejemplo materiales de relleno, pigmentos orgánicos e inorgánicos, agentes de mateado, estabilizadores, como estabilizadores de hidrólisis o UV, antioxidantes, absorbedores, reticulantes, aditivos rectificadores de fluidez, espesantes, o en caso dado otros agentes cotensioactivos, como se describen anteriormente.

El empleo según la invención de

(a) ésteres de poliglicerina, en especial palmitato de poliglicerina y/o estearato de poliglicerina, en mezcla con un agente cotensioactivo aniónico, preferentemente sulfatos de alquilo, de modo muy especialmente preferente sulfato de cetearilo,

o de

(b) productos de reacción de ésteres de poliglicerina con ácido di- o tricarbónico, o bien correspondientes anhídridos cíclicos, de modo especialmente preferente anhídrido de ácido succínico, y subsiguiente neutralización, como en especial palmitato-succinato de álcali-poliglicerina y/o estearato-succinato de álcali-poliglicerina,

o de

(c) estearato de poliglicerina fosforilado y neutralizado y/o palmitato de poliglicerina fosforilado y neutralizado,

es muy especialmente preferente en cada caso en el sentido de esta invención.

Los ésteres de poliglicerina según la invención, en especial las especies citadas anteriormente, se emplean ventajosamente mezclados en un disolvente, como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas, empleándose agua como disolvente de modo muy especialmente preferente. En este caso, es a su vez preferente que las mezclas correspondientes contengan 10-50 % en peso, de modo más preferente 15-40 % en peso, de modo aún más preferente 20-30 % en peso de ésteres de poliglicerina según la invención.

Los ésteres de poliol según la invención se emplean preferentemente en dispersiones poliméricas acuosas como adyuvantes de espuma, o bien estabilizadores de espuma para el espumado de las dispersiones. Además, no obstante, estos se pueden emplear también como adyuvantes de secado, aditivos rectificadores de fluidez, agentes humectantes, así como aditivos reológicos.

Ya que, como se ha descrito anteriormente, los ésteres de poliglicerina conducen a una clara mejora de revestimientos poliméricos porosos producidos a partir de dispersiones poliméricas acuosas, son igualmente objeto de la invención dispersiones poliméricas acuosas que contienen al menos uno de los ésteres de poliglicerina según la invención, como se describe anteriormente de manera detallada. Son otro objeto de la presente invención capas poliméricas porosas

producidas a partir de dispersiones poliméricas acuosas, obtenidas bajo empleo de los ésteres de poliglicerina según la invención como aditivos, como se describe anteriormente de manera detallada.

Los revestimientos poliméricos porosos según la invención se pueden producir preferentemente mediante un procedimiento que comprende los pasos

- 5 a) puesta a disposición de una mezcla que contiene una dispersión polimérica acuosa como se describe anteriormente, al menos uno de los ésteres de poliglicerina según la invención, así como, en caso dado, otros aditivos,
- b) espumado de la mezcla para dar una espuma homogénea, de células finas,
- 10 c) adición opcional de al menos un espesante para el ajuste de la viscosidad de la espuma húmeda,
- d) aplicación de un revestimiento de dispersión polimérica espumada sobre un soporte apropiado,
- e) secado del revestimiento.

15 Con respecto a configuraciones preferentes, en especial con respecto a los ésteres de poliglicerina empleables preferentemente en el procedimiento y a la dispersión polimérica acuosa empleable preferentemente, remítase a la anterior descripción y también a las formas de realización preferentes citadas anteriormente, en especial como se expone en especial en las reivindicaciones 2-8.

Se aclara que los pasos de procedimiento del procedimiento según la invención como se exponen anteriormente no están sometidos a una secuencia temporal fija. A modo de ejemplo, el paso de procedimiento c) se puede realizar ya simultáneamente con el paso de procedimiento a).

20 Corresponde a una forma preferente de realización de la invención que en el paso de procedimiento b) se espume la dispersión polimérica acuosa mediante la aplicación de fuerzas de cizallamiento elevadas. En este caso, el espumado se puede efectuar con ayuda de agregados de cizallamiento habituales para el especialista, como por ejemplo dispersores Dispermat, disolvedores, mezcladores Hansa o mezcladores Oakes.

25 Además es preferente que la espuma húmeda producida al final del paso de procedimiento c) presente una viscosidad de al menos 3, preferentemente de al menos 5, de modo más preferente de al menos 7,5, de modo aún más preferente de al menos 10 Pa.s. En este caso, la viscosidad de la espuma se puede determinar, por ejemplo, con ayuda de un viscosímetro de la firma Brookfield, modelo LVTD, equipado con un husillo LV-4. Los correspondientes métodos de medición para la determinación de la viscosidad de la espuma húmeda son conocidos por el especialista.

Como se ha descrito ya anteriormente, para el ajuste de la viscosidad de la espuma húmeda se pueden añadir al sistema espesantes adicionales.

30 En este caso, los espesantes que se pueden emplear ventajosamente en el ámbito de la invención se seleccionan de modo preferente a partir de la clase de espesantes asociativos. En este caso, los espesantes asociativos son sustancias que conducen a un efecto espesante mediante asociación en las superficies de las partículas contenidas en las dispersiones poliméricas. El concepto es conocido por el especialista. En este caso, los espesantes asociativos preferentes se seleccionan a partir de espesantes de poliuretano, espesantes de poliacrilato modificados hidrofóbicamente, espesantes de poliéter modificados hidrofóbicamente, así como éteres de celulosa modificados hidrofóbicamente. Son muy especialmente preferentes los espesantes de poliuretano. Además, en el ámbito de la presente invención es preferente que la concentración de los espesantes, referida a la composición total de la dispersión, se sitúe en el intervalo de 0,01-10 % en peso, de modo más preferente en el intervalo de 0,05-5 % en peso, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 0,1-3 % en peso.

40 En el ámbito de la presente invención es además preferente que, en el paso de procedimiento d), se produzcan revestimientos de dispersión polimérica espumada con un grosor de capa de 10-10000 μm , preferentemente de 50-5000 μm , de modo más preferente de 75-3000 μm , y de modo aún más preferente de 100-2500 μm . Los revestimientos de la dispersión polimérica espumada se pueden producir mediante métodos habituales para el especialista, como por ejemplo racleado. En este caso, se pueden emplear procesos de revestimiento tanto directos como también indirectos (el denominado revestimiento por transferencia).

45 Además, en el ámbito de la presente invención es preferente que, en el paso de procedimiento e), el secado de la dispersión polimérica revestida se efectúe a temperatura elevada. En este caso, según la invención son preferentes temperaturas de secado de al menos 50°C, preferentemente de 60°C, más preferentemente de al menos 70°C. Además, es posible secar las dispersiones poliméricas espumadas y revestidas en varias etapas a varias temperaturas, para evitar la aparición de defectos de secado. Las correspondientes técnicas de secado están difundidas en la industria y son conocidas por el especialista.

Como ya se ha descrito, los pasos de procedimiento c)-e) se pueden efectuar con ayuda de métodos difundidos, conocidos por el especialista. Se da una visión general, a modo de ejemplo, en "Coated and laminated Textiles" (Walter Fung, CR-Press, 2002).

5 En el ámbito de la presente invención son preferentes en especial aquellos revestimientos poliméricos porosos que contienen ésteres de poliglicerina, que presentan un tamaño celular medio menor que 250 μm , preferentemente menor que 150 μm , en especial preferentemente menor que 100 μm , de modo muy especialmente preferente menor que 75 μm . El tamaño celular medio se puede determinar preferentemente mediante microscopía, preferentemente mediante microscopía electrónica. A tal efecto, se observa una sección transversal de revestimiento polimérico poroso por medio de un microscopio con un aumento suficiente, y se determina el tamaño de al menos 25 células. Para obtener una estadística suficiente de estos métodos de evaluación, el aumento del microscopio se debía seleccionar preferentemente de modo que al menos 10 x 10 células se encontraran en el campo de observación. El tamaño celular medio resulta entonces como media aritmética de las células, o bien tamaños celulares observados. Esta determinación de tamaños celulares por medio de microscopía es habitual para el especialista.

15 Las capas poliméricas porosas según la invención (o bien revestimientos poliméricos) que contienen ésteres de poliglicerina se pueden emplear, a modo de ejemplo, en la industria textil, por ejemplo para materiales de cuero artificial, en la industria constructura y de la construcción, en la industria electrónica, por ejemplo para impermeabilizaciones espumadas, en la industria deportiva, por ejemplo para la producción de alfombrillas deportivas o en la industria del automóvil.

20 Son otro objeto de la presente invención ésteres de poliol fosforilados, obtenibles mediante la esterificación de una poliglicerina con al menos un ácido carboxílico y subsiguiente reacción con un reactivo de fosforilación y subsiguiente neutralización opcional, preferentemente obligatoria, comprendiendo el reactivo de fosforilación en especial oxiclورو de fósforo, pentóxido de fósforo (P4O10) y/o ácido polifosfórico. Aquí y a continuación, el concepto de ésteres de poliol fosforilados comprende a su vez los ésteres de poliol parcialmente fosforilados. Aquí y a continuación, el concepto de neutralización comprende a su vez la neutralización parcial. Ya anteriormente se indicaron bases preferentes empleables para la neutralización.

25 En relación con configuraciones preferentes, en especial con respecto a polioles y ácidos carboxílicos empleables preferentemente, remítase en su totalidad a la anterior descripción y las configuraciones preferentes citadas en la misma, para evitar repeticiones innecesarias.

30 Los ésteres de poliol fosforilados especialmente preferentes son ésteres de poliglicerina fosforilados y neutralizados, en especial palmitato de poliglicerina fosforilado y neutralizado, estearato de poliglicerina fosforilado y neutralizado, o mezclas de estas sustancias.

La poliglicerina empleada preferentemente para la producción de ésteres de poliglicerina presenta un índice de OH de 1829 a 824, de modo especialmente preferente de 1352-888, en especial preferentemente de 1244-920 mg de KOH/g.

35 Los ésteres de poliol fosforilados, preferentemente ésteres de poliglicerina fosforilados, en especial ésteres de poliglicerina fosforilados y neutralizados, posibilitan un espumado muy especialmente eficiente de sistemas de PUD, acompañado de todas las ventajas citadas anteriormente.

40 El objeto citado anteriormente, ésteres de poliol fosforilados, es empleable de modo muy ventajoso para la realización de los objetos de las reivindicaciones 1 a 8 (por lo tanto, del empleo según la invención), de la reivindicación 9 (por lo tanto, del procedimiento según la invención), así como de la reivindicación 10 (por lo tanto, del revestimiento polimérico según la invención).

45 Otro objeto de la presente invención son ésteres de poliglicerina sulfatados, obtenibles preferentemente mediante reacción de ésteres de poliglicerina, con trióxido de azufre o ácido amidosulfónico. También estos posibilitan un espumado muy especialmente eficiente de sistemas de PUD, acompañado de todas las ventajas citadas anteriormente. También este objeto, ésteres de poliol sulfatados, es empleable muy ventajosamente para la realización de los objetos de todas las reivindicaciones 1 a 10.

Son otro objeto de la invención ésteres de poliglicerina fosforilados, obtenibles mediante

(a) la esterificación de una poliglicerina con al menos un ácido carboxílico y

(b) subsiguiente reacción con un reactivo de fosforilación y

(c) subsiguiente neutralización opcional, preferentemente obligatoria,

ES 2 795 627 T3

comprendiendo el reactivo de fosforilación en especial oxiclورو de fósforo, pentóxido de fósforo (P₄O₁₀) y/o ácido polifosfórico.

5 Corresponde a una forma preferente de realización de la invención que el éster de poliol fosforilado se distinga por ser un éster de poliglicerina fosforilado y neutralizado, en especial un palmitato de poliglicerina fosforilado y neutralizado, un estearato de poliglicerina fosforilado y neutralizado o una mezcla de estas sustancias.

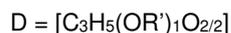
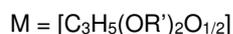
Si la poliglicerina empleada para la producción de los ésteres de poliglicerina presenta un índice de OH de 1829 a 824, de modo especialmente preferente 1352-888, en especial preferentemente de 1244-920 mg de KOH/g, se presenta a su vez una forma preferente de realización de la invención.

Con respecto a otras configuraciones preferentes, remítase a la anterior descripción.

10 Es otro objeto de la invención un éster de poliglicerina fosforilado que corresponde a la Fórmula general 1a:



siendo



15 $T = [C_3H_5O_{3/2}]$

a = 2 a 3, en especial preferentemente 2,

b = mayor que 0 a 5, en especial preferentemente 1 a 4,

c = 0,

siendo los restos R' independientemente entre sí restos iguales o diferentes de la forma (R'''O)₂P(O)-, R''-C(O)- o H,

20 siendo R'' un resto hidrocarburo monovalente alifático, saturado o insaturado con 3 a 39 átomos de C, preferentemente 7 a 21, de modo especialmente preferente con 9 a 17 átomos de carbono,

correspondiendo al menos un resto R' a un resto de la forma R''-C(O)-, y correspondiendo al menos un resto R' a un resto de la forma (R'''O)₂P(O)-,

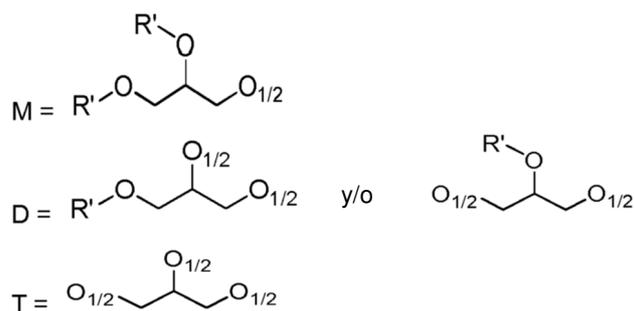
25 siendo los restos R''' cationes independientemente entre sí, preferentemente Na⁺, K⁺ o NH₄⁺, o iones amonio de mono-, di- y trialquilaminas, tratándose también de restos alquilo funcionalizados, como por ejemplo en el caso de amidoaminas, de mono-, di- y trialcanolaminas, de mono-, di- y triaminoalquilaminas o H o R'''-O-,

siendo R''' un resto hidrocarburo monovalente alifático, saturado o insaturado con 3 a 39 átomos de C, preferentemente 7 a 22, de modo especialmente preferente con 9 a 18 átomos de carbono, o un resto poliol,

y/o corresponde a la Fórmula general 2a:

30 $M_x D_y T_z \quad \text{Fórmula 2a}$

siendo



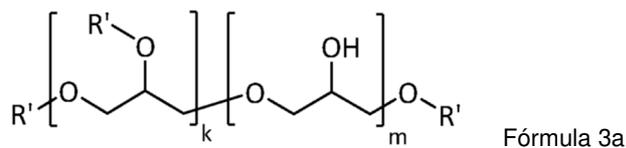
x = 2 a 3, en especial preferentemente 2,

y = mayor que 0 a 5, en especial preferentemente 1 a 4,

z = mayor que 0 a 2, en especial preferentemente 0,

- 5 bajo la condición de que al menos un resto R' corresponda a un resto de la forma R''-C(O)- y al menos un resto R' corresponda a un resto de la forma (R'''O)₂P(O)-, R' se define además como anteriormente,

y/o corresponde a la Fórmula general 3a:



siendo

k = 2 a 3, en especial preferentemente 2,

m = mayor que 0 a 5, en especial preferentemente 1 a 3,

- 10 bajo la condición de que al menos un resto R' corresponda a un resto de la forma R''-C(O)- y al menos un resto R' corresponda a un resto de la forma (R'''O)₂P(O)-, y la suma k + m sea mayor que cero y los fragmentos con los índices k y m estén distribuidos estadísticamente. Con respecto a configuraciones preferentes remítase a la anterior descripción.

Ejemplos

- 15 Sustancias:

Impranil® DLU: dispersión alifática de éster de policarbonato-poliéter-poliuretano de la firma Covestro

Impranil® DL 1537: dispersiones alifáticas de poliléster-poliuretano de la firma Covestro

Impranil® DL 1554: dispersiones alifáticas de poliéster-poliuretano de la firma Covestro

Impranil® RSC 1380: dispersión de poliéster-poliuretano de la firma Covestro

- 20 Bayhydur® 3100: poliisocianato hidrófilo, alifático de la firma Covestro

Stokal® STA: estearato amónico (aproximadamente al 30 % en H₂O) de la firma Bozetto

Stokal® SR: sulfosuccinamato sodico basado en grasa de sebo (aproximadamente el 35 % en H₂O) de la firma Bozetto

Tego® Viscoplus 3030: espesante asociativo basado en poliuretano de la firma Evonik Industries AG.

Mediciones de viscosidad:

5 Todas las mediciones de viscosidad se realizaron con un viscosímetro de la firma Brookfield, tipo LVTD, equipado con husillo LV-4, a una velocidad de rotación constante de 12 rpm. Para las mediciones de viscosidad se cargaron las muestras en un vaso de 100 ml, en el que se sumergió el husillo de medición. Se esperó siempre hasta que el viscosímetro mostraba un valor de medición constante.

Ejemplo 1: síntesis de estearato de poliglicerina

10 Se calentó una mezcla de poliglicerina (OHZ = 1124 mg de KOH/g, 103,3 g, 0,431 moles) y ácido esteárico técnico (ácido palmítico:ácido esteárico = 50:50; 155,0 g, 0,574 moles) bajo agitación a 240°C y se destiló continuamente el agua producida hasta que se obtuvo un índice de ácido de 1,0 mg de KOH/g. El estearato de poliglicerina obtenido presentaba los siguientes coeficientes: índice de ácido: 1,0 mg de KOH/g; índice de saponificación: 129 mg de KOH/g; índice de hidroxilo: 345 mg de KOH/g.

Ejemplo 2: síntesis de estearato de poliglicerina fosforilado

15 Se calentó una mezcla de un estearato de poliglicerina (97,62 g), obtenida como se describe en el Ejemplo 1, y ácido polifosfórico (115 % de H₃PO₄, 2,38 g) durante 4 horas a 80°C. La mezcla presentaba después un índice de ácido de 27,6 mg de KOH/g. A continuación se añadió a 80°C disolución acuosa de KOH al 45 % (9,77 g) y se agitó durante otros 30 minutos a 80°C. La mezcla presentaba un índice de ácido de 1,3 mg de KOH/g.

Ejemplo 3: síntesis de estearato-succinato de potasio-poliglicerina

20 Se calentó estearato de poliglicerina (300 g), obtenido como se describe en el Ejemplo 1, a 80°C y se añadió en porciones anhídrido de ácido succínico (9,15 g) bajo agitación en el intervalo de 1 h. Se agitó la mezcla durante 2 horas más a 80°C hasta que se obtuvo un índice de ácido de 19,8 mg de KOH/g. A continuación se añadieron 12,90 g de una disolución acuosa de KOH al 45 % y se agitó la mezcla durante 15 minutos más. El estearato-succinato de potasio-poliglicerina presentaba los siguientes coeficientes: índice de ácido: 8,8 mg de KOH/g.

Ejemplo 4: formulación y mezcla de agentes tensioactivos según la invención

25 Los agentes tensioactivos del Ejemplo 1 y 2 se mezclaron según las composiciones indicadas en la Tabla 1 y a continuación se homogeneizaron a 80°C:

Tabla 1: composición de mezclas de tensioactivos empleadas en lo sucesivo

	Agente tensioactivo 1	Agente tensioactivo 2	Agente tensioactivo 3
Estearato de poliglicerina (del Ejemplo 1)	19,7 g	---	
Estearato de poliglicerina fosforilado (del Ejemplo 2)	---	21,3 g	
Estearato-succinato de potasio-poliglicerina (del Ejemplo 3)	---	---	21,3 g
Sulfato de cetearilo	1,6 g	---	---
Agua	59,1 g	59,1 g	56,1 g
Propilenglicol	6,25 g	6,25 g	6,25 g

Ejemplo 5:

30 Se dispusieron 150 g de dispersión Impranil® DLU en un vaso de plástico de 500 ml y se agitaron con ayuda de un disolvedor de la firma Pendraulik, equipado con un disco de disolvedor (Ø = 6 cm) durante 3 minutos a 500 rpm. Durante este tiempo se añadió lentamente el agente tensioactivo con ayuda de una jeringa. Las composiciones exactas de las muestras se indican en la Tabla 2.

35 A continuación se aumentó la velocidad a 2000 rpm para el espumado de las mezclas, asegurándose que el disco de disolvedor se sumergiera siempre en la dispersión en la medida en la que se formara un vórtice ordenado. A esta velocidad se espumaron las mezclas a un volumen de aproximadamente 425 ml. El tiempo de cizallamiento necesario

a tal efecto se señala igualmente en la Tabla 2. Después se redujo la velocidad de cizallamiento a 1000 rpm; con ayuda de una jeringa se añadió Tego® Viscopplus 3030 y se cortó de nuevo durante 15 minutos. En este paso, el disco de disolvedor se sumergió en las mezclas a una profundidad tal que no se introdujo más aire en el sistema, pero el volumen completo estaba aún en movimiento.

5 Tabla 2: resumen de las espumas producidas en el Ejemplo 4

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Impranil® DLU	150 g	150 g	150 g	150 g
Stokal® STA	2,4 g			
Stokal® SR	1,8 g			
Agente tensioactivo 1		4 g		
Agente tensioactivo 2			4 g	
				4 g
Tego® Viscopplus 3030	0,7 g	0,2 g	0,2 g	0,2 g
Tiempo de cizallamiento	3 min	4 min	3,5 min	3 min
Viscosidad de espuma	14 Pa s	17,5 Pa s	16 Pa s	17 Pa s
Tamaño celular de espuma final	ca. 120 µm	ca. 50 µm	ca. 50 µm	ca 50 µm

10 En todos los casos, al final de este proceso de espumado se obtuvieron espumas finas, homogéneas. Era llamativo que las espumas que se produjeron con los agentes tensioactivos 1-3 según la invención, a pesar de una menor concentración de espesante, presentarían una viscosidad ligeramente más elevada (véase la Tabla 2). Las espumas se aplicaron con ayuda de un aparato aplicador de película (tipo AB3220 de la firma TQC), equipado con un rascador de racleado (grosor de rascador = 800 µm) sobre una lámina de poliéster siliconizada, y a continuación se secaron durante 10 minutos a 60°C, así como otros 5 minutos a 120°C.

15 En comparación con la muestra 1, las muestras 2-4 desecadas según la invención se distinguían por una apariencia macroscópica más homogénea, así como por un tacto más aterciopelado. La valoración de la estructura celular de las muestras desecadas se efectuó por medio de microscopía electrónica de barrido. En el caso de la muestra comparativa 1 se pudo determinar un tamaño celular medio de aproximadamente 120 µm, mientras que las muestras 2 y 3 según la invención presentaban un tamaño celular claramente más fino, de aproximadamente 50 µm.

Ejemplo 6:

20 Las composiciones indicadas en la Tabla 2 se espumaron análogamente al procedimiento descrito en el Ejemplo 4 y se aplicaron con ayuda de un rascador de racleado (grosor de rascador = 800 µm) sobre una lámina de poliéster siliconizada. No obstante, el secado de las muestras se efectuó esta vez solo durante 5 minutos a 90°C, así como durante 3 minutos a 120 °C. En este caso, se pudo observar que la muestra comparativa 1 presentaba claros defectos (grietas de secado) tras el secado, mientras que las muestras 2-4 según la invención se pudieron secar sin defectos, a pesar de las condiciones de secado acortadas, más fuertes.

25 Adicionalmente, de todas las muestras se produjo un revestimiento con un grosor de rascador de 2000 µm. Este se secó durante 10 minutos a 60 °C, durante 10 minutos a 90°C, así como durante 10 minutos a 120°C. También en este caso, las muestras 2-4, que contenían los agentes tensioactivos según la invención, se pudieron secar sin defectos, mientras que la muestra comparativa presentaba claras grietas de secado 1.

Ejemplo 7:

30 Se dispusieron 150 g de dispersión de poliuretano, así como, en caso dado, 3 g del poliisocianato Bayhydur® 3100 en un recipiente de plástico de 500 ml y a continuación, como se describe en el Ejemplo 4, se espumaron, se homogeneizaron, se aplicaron sobre una lámina de poliéster siliconizada (grosor de rascador 800 µm) y se secaron. Las tablas 3 y 4 ofrecen un resumen sobre la respectiva composición de las muestras. Tras el secado, todas las muestras se distinguían por una apariencia más homogénea que la muestra 1 producida en el Ejemplo 4 como comparación. Las investigaciones por microscopía electrónica de barrido de las espumas desecadas mostraban que el tamaño celular se situaba en el intervalo de 40 - 60 µm en todos los casos. Estos ensayos demuestran el empleo variado de los ésteres de poliglicerina según la invención en una serie de dispersiones de poliuretano diferentes.

ES 2 795 627 T3

Adicionalmente, de todas las muestras se produjo un racleado con un grosor de capa de 2000 μm . Estos revestimientos se secaron durante 10 minutos a 60 °C, durante 10 minutos a 90°C, así como durante 10 minutos a 120°C. En todos los casos, las espumas se pudieron secar sin defectos, y se obtuvieron muestras homogéneas con un tacto aterciopelado. Las investigaciones por microscopía electrónica de barrido dieron por resultado que, también en este caso, el tamaño celular de todas las muestras se situaba en el intervalo de 40 - 60 μm .

Tabla 3: resumen de las espumas producidas en el Ejemplo 6

	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8	Muestra 9
Impranil® DL 1537	75 g			75 g		
Impranil® DLU	75 g			75 g		
Impranil® DL 1554		150 g			150 g	
Impranil® RSC 1380			150 g			150 g
Bayhydur® 3100				3 g	3 g	3 g
Agente tensioactivo 1	4 g	4 g	4 g	4 g	4g	4 g
Tego® Viscopplus 3030	0,2 g	0,1 g	0,2 g	0,2 g	0,1 g	0,2 g
Viscosidad de espuma	15,7 Pa s	21,8 Pa s	16,3 Pa s	15,5 Pa s	21,5 Pa s	16,0 Pa s

Tabla 4: resumen de las espumas producidas en el Ejemplo 6

	Muestra 10	Muestra 11	Muestra 12	Muestra 13	Muestra 14	Muestra 15
Impranil® DL 1537	75 g			75 g		
Impranil® DLU	75 g			75 g		
Impranil® DL 1554		150 g			150 g	
Impranil® RSC 1380			150 g			150 g
Bayhydur® 3100				3 g	3 g	3 g
Agente tensioactivo 2	4 g	4 g	4 g	4 g	4g	4 g
Tego® Viscopplus 3030	0,2 g	0,1 g	0,1 g	0,2 g	0,1 g	0,1 g
Viscosidad de espuma	15,1 Pa s	21,1 Pa s	15,5 Pa s	14,7	20,2 Pa s	14,3 Pa s

REIVINDICACIONES

1.- Empleo de ésteres de poliol como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas para la producción de revestimientos poliméricos porosos, preferentemente revestimientos de poliuretano porosos, siendo obtenibles los ésteres de poliol mediante la esterificación de una poliglicerina con al menos un ácido carboxílico.

5 2.- Empleo según la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido carboxílico corresponde a la fórmula general R-C(O)OH, siendo R un resto hidrocarburo monovalente alifático, saturado o insaturado con 3 a 39 átomos de C, preferentemente 7 a 21, de modo especialmente preferente con 9 a 17 átomos de carbono,

10 y seleccionándose los ácidos carboxílicos preferentes a partir de ácido butírico (ácido butanoico), ácido caprónico (ácido hexanoico), ácido caprílico (ácido octanoico), ácido caprínico (ácido decanoico), ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido aráquico (ácido eicosanoico), ácido behénico (ácido docosanoico), ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácido palmitoleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido oleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido elaídico (ácido (E)-9-octadecenoico), ácido cis-vaccénico (ácido (Z)-11-octadecenoico), ácido linoleico (ácido (9Z,12Z)-9,12-octadecadienoico), ácido alfa-linolénico (ácido (9Z,12Z,15Z)-9,12,15-octadecatrienoico), ácido gamma-linolénico (ácido (6Z,9Z,12Z)-6,9,12-octadecatrienoico), ácido di-homo-gamma-linolénico (ácido (8Z,11Z,14Z)-8,11,14-eicosatrienoico), ácido araquidónico (ácido (5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-eicosatetraenoico), ácido erúxico (ácido (Z)-13-docosenoico), ácido nervónico (ácido (Z)-15-tetracosenoico), ácido ricinoleico, ácido hidroxiesteárico y ácido undecenílico, así como sus mezclas, como por ejemplo ácido de aceite de colza, ácido graso de soja, ácido graso de girasol, ácido graso de cacahuete y ácido graso de aceite de pino,

20 siendo muy especialmente preferentes ácido palmítico y ácido esteárico, así como en especial las mezclas de ambas sustancias,

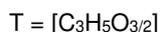
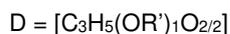
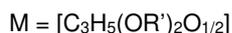
y/o por que se emplea un ácido di- y/o tricarboxílico polifuncional, preferentemente ácidos di- y/o tricarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados con una longitud de cadena de 2 a 18 átomos de C y/o ácidos grasos dímeros, que se obtuvieron mediante dimerización catalítica de ácidos grasos insaturados con 12 a 22 átomos de C,

25 y/o por que se emplea una mezcla de ácido carboxílico de la fórmula general R-C(O)OH, como se cita anteriormente, y ácido di- y/o tricarboxílico polifuncional.

3.- Empleo según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que los ésteres de poliol empleados comprenden aquellos que se seleccionan a partir del grupo de ésteres de poliglicerina, que corresponden a la Fórmula general 1:

$M_a D_b T_c$ Fórmula 1

30 siendo



a = 2 a 3, en especial preferentemente 2,

35 b = mayor que 0 a 5, en especial preferentemente 1 a 4,

c = 0,

siendo los restos R' independientemente entre sí restos iguales o diferentes de la forma R''-C(O)- o H,

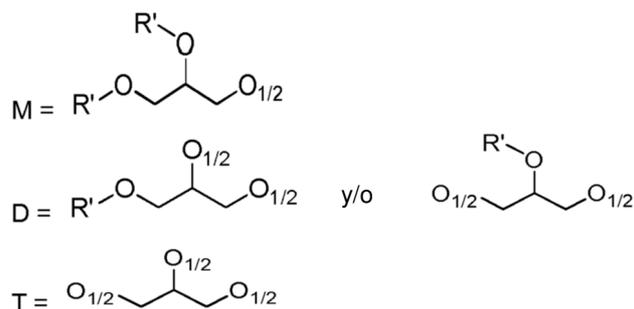
siendo R'' un resto hidrocarburo monovalente alifático, saturado o insaturado con 3 a 39 átomos de C, preferentemente 7 a 21, de modo especialmente preferente con 9 a 17 átomos de carbono,

40 correspondiendo al menos un resto R' a un resto de la forma R''-C(O)-.

y/o corresponden a la Fórmula general 2:

$M_x D_y T_z$ Fórmula 2

siendo

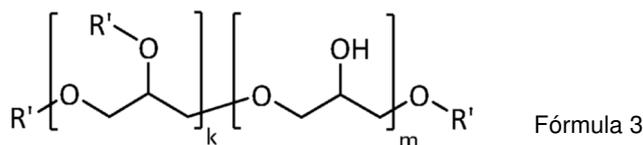


x = 2 a 3, en especial preferentemente 2,

y = mayor que 0 a 5, en especial preferentemente 1 a 4,

z = mayor que 0 a 2, en especial preferentemente 0,

- 5 bajo la condición de que al menos un resto R' sea diferente a hidrógeno, R' se define además como anteriormente, y/o corresponden a la Fórmula general 3:



siendo

k = 2 a 3, en especial preferentemente 2,

m = mayor que 0 a 5, en especial preferentemente 1 a 3,

- 10 bajo la condición de que al menos uno de los restos R' sea un resto de la forma R''-C(O)-, R' se define además como anteriormente, y la suma k + m sea mayor que cero, y los fragmentos con los índices k y m estén distribuidos estadísticamente.

- 15 4.- Empleo según la reivindicación 3, caracterizado por que los ésteres de polirol de la Fórmula 1, 2 y/o 3 están fosforilados, en especial portan como resto R' al menos un resto (R''')₂P(O), siendo los restos R''' cationes independientemente entre sí, de modo preferente Na⁺, K⁺ o NH₄⁺, o iones amonio de mono-, di- y trialquilaminas, pudiéndose tratar también de restos alquilo funcionalizados, como por ejemplo en el caso de amidoaminas, de mono-, di- y trialcanolaminas, de mono-, di- y triaminoalquilaminas o H o R''''-O,

siendo R'''' un resto hidrocarburo monovalente alifático, saturado o insaturado con 3 a 39 átomos de C, preferentemente 7 a 22, de modo especialmente preferente con 9 a 18 átomos de carbono, o un resto polirol.

- 20 5.- Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los ésteres de polirol se emplean en mezcla con al menos un agente cotensioactivo iónico, preferentemente aniónico, como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas,

- 25 siendo agentes cotensioactivos iónicos preferentes las sales amónicas y alcalinas de ácido graso, alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquilbencenosulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfosuccinatos, alquilsulfosuccinamatos y alquilsarcosinatos,

siendo preferentes en especial alquilsulfatos con 12-20 átomos de carbono, más preferentemente con 14-18 átomos de carbono, de modo aún más preferente con más de 16-18 átomos de carbono,

con la condición de que la proporción de agente cotensioactivo iónico, referida a la cantidad total de éster de poliol mas agente cotensioactivo, se sitúe en el intervalo de 0,1-50 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0,2-40 % en peso, de modo más preferente en el intervalo de 0,5-30 % en peso, de modo aún más preferente en el intervalo de 1-25 % en peso.

5 6.- Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que las dispersiones poliméricas acuosas se seleccionan a partir del grupo de dispersiones de poliestireno, dispersiones de polibutadieno, dispersiones de poli(met)acrilato, dispersiones de éster polivinílico y dispersiones de poliuretano acuosas, situándose la proporción de cuerpo sólido de estas dispersiones preferentemente en el intervalo de 20-70 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 25-65 % en peso.

10 7.- Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la concentración de empleo de éster de poliol en la dispersión polimérica acuosa se sitúa en el intervalo de 0,2-15 % en peso, de modo especialmente preferente de 0,4-10 % en peso, en especial de 0,5-7,5 % en peso, referido al peso total de la dispersión.

15 8.- Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que los ésteres de poliol sirven como adyuvante de espuma, o bien estabilizador de espuma para el espumado de las dispersiones poliméricas acuosas, y como adyuvante de secado, aditivo rectificador de fluidez, agente humectante y/o aditivo reológico.

9.- Procedimiento para la producción de un revestimiento polimérico poroso, preferentemente un revestimiento de poliuretano poroso, bajo empleo de ésteres de poliglicerina como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas, que comprende los pasos

- 20 a) puesta a disposición de una mezcla que contiene una dispersión polimérica acuosa, al menos uno de los ésteres de poliglicerina según la invención, así como, en caso dado, otros aditivos,
 b) espumado de la mezcla para dar una espuma homogénea, de células finas,
 c) adición opcional de al menos un espesante para el ajuste de la viscosidad de la espuma húmeda,
 d) aplicación de un revestimiento de dispersión polimérica espumada sobre un soporte apropiado,
 e) secado del revestimiento.

25 10.- Revestimiento polimérico poroso, preferentemente revestimiento de poliuretano poroso, obtenible mediante el empleo de ésteres de poliglicerina, como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas en la producción de tales revestimientos poliméricos, preferentemente obtenible mediante un procedimiento según la reivindicación 9,

30 con la condición de que el revestimiento polimérico poroso presente un tamaño celular medio menor que 150 μm , preferentemente menor que 120 μm , en especial preferentemente menor que 100 μm , de modo muy especialmente preferente menor que 75 μm .

11.- Ésteres de poliglicerina fosforilados, obtenibles mediante

(a) la esterificación de una poliglicerina con al menos un ácido carboxílico y

(b) subsiguiente reacción con un reactivo de fosforilación y

(c) subsiguiente neutralización opcional, preferentemente obligatoria,

35 comprendiendo el reactivo de fosforilación en especial oxiclورو de fósforo, pentóxido de fósforo (P_4O_{10}) y/o ácido polifosfórico,

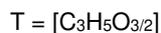
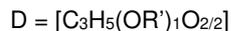
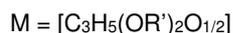
con la condición de que la poliglicerina empleada para la producción de ésteres de poliglicerina presente preferentemente un índice de OH de 1829 a 824, de modo especialmente preferente 1352-888, en especial preferentemente de 1244-920 mg de KOH/g.

40 12.- Éster de poliglicerina fosforilado según la reivindicación 11, caracterizado por que es un éster de poliglicerina fosforilado y neutralizado, en especial un palmitato de poliglicerina fosforilado y neutralizado, un estearato de poliglicerina fosforilado y neutralizado o una mezcla de estas sustancias.

13.- Éster de poliglicerina fosforilado según la reivindicación 11, que corresponde a la Fórmula general 1a:

$\text{M}_a\text{D}_b\text{T}_c$ Fórmula 1a

45 siendo



a = 2 a 3, en especial preferentemente 2,

5 b = mayor que 0 a 5, en especial preferentemente 1 a 4,

c = 0,

siendo los restos R' independientemente entre sí restos iguales o diferentes de la forma (R'''O)₂P(O)-, R''-C(O)- o H,

siendo R'' un resto hidrocarburo monovalente alifático, saturado o insaturado con 3 a 39 átomos de C, preferentemente 7 a 21, de modo especialmente preferente con 9 a 17 átomos de carbono,

10 correspondiendo al menos un resto R' a un resto de la forma R''-C(O)-, y correspondiendo al menos un resto R' a un resto de la forma (R'''O)₂P(O)-,

siendo los restos R''' cationes independientemente entre sí, de modo preferente Na⁺, K⁺ o NH₄⁺, o iones amonio de mono-, di- y trialquilaminas, tratándose también de restos alquilo funcionalizados, como por ejemplo en el caso de amidoaminas, de mono-, di- y trialcanolaminas, de mono-, di- y triaminoalquilaminas o H o R''''-O-,

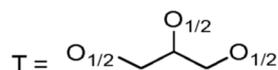
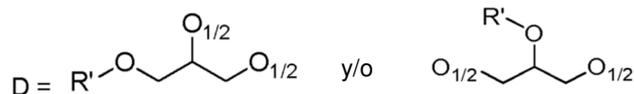
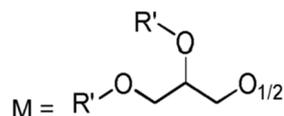
15 siendo R'''' un resto hidrocarburo monovalente alifático, saturado o insaturado con 3 a 39 átomos de C, preferentemente 7 a 22, de modo especialmente preferente con 9 a 18 átomos de carbono, o un resto poliol,

y/o corresponde a la Fórmula general 2a:

M_xD_yT_z

Fórmula 2a

siendo



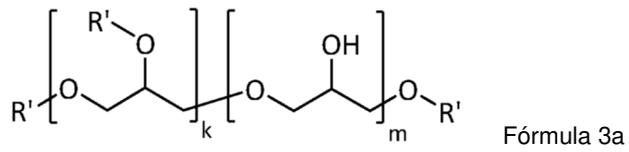
20 x = 2 a 3, en especial preferentemente 2,

y = mayor que 0 a 5, en especial preferentemente 1 a 4,

z = mayor que 0 a 2, en especial preferentemente 0,

bajo la condición de que al menos un resto R' corresponda a un resto de la forma R''-C(O)- y al menos un resto R' corresponda a un resto de la forma (R'''O)₂P(O)-, R' se define además como anteriormente,

25 y/o corresponde a la Fórmula general 3a:



siendo

k = 2 a 3, en especial preferentemente 2,

m = mayor que 0 a 5, en especial preferentemente 1 a 3,

5 bajo la condición de que al menos un resto R' corresponda a un resto de la forma R''-C(O)- y al menos un resto R' corresponda a un resto de la forma (R'''O)₂P(O)-, R' se define además como anteriormente, y la suma k + m sea mayor que cero y los fragmentos con los índices k y m estén distribuidos estadísticamente.