

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 006 475**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C09D 175/08 (2006.01)

C07C 41/01 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

C08J 9/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2018** **PCT/EP2018/070948**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2019** **WO19042696**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2018** **E 18745969 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2024** **EP 3675994**

54 Título: **Uso de polioléteres para la producción de revestimientos plásticos porosos**

30 Prioridad:

30.08.2017 EP 17188505

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2025

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.00%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 006 475 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

Uso de poliolésteres para la producción de revestimientos plásticos porosos

5 La presente invención pertenece al sector de los revestimientos plásticos, el cuero artificial y los poliolésteres.

Se refiere en particular a la producción de revestimientos poliméricos porosos, preferentemente revestimientos de poliuretano porosos utilizando como aditivos poliolésteres.

10 Los textiles revestidos con plásticos, tales como, por ejemplo, el cuero artificial, consisten generalmente en un soporte textil sobre el que se lamina una capa polimérica porosa, que a su vez está revestida con una capa superior o capa de cubierta.

15 A este respecto, la capa polimérica porosa presenta preferentemente poros en el intervalo micrométrico, es permeable al aire y por lo tanto transpirable, es decir, permeable al vapor de agua, pero resistente al agua. La capa polimérica porosa es frecuentemente poliuretano poroso. Actualmente, la producción de las capas de poliuretano porosas se realiza generalmente mediante un procedimiento de coagulación en el que se utiliza DMF como disolvente. Sin embargo, debido a inquietudes medioambientales, este procedimiento de producción recibe cada vez más críticas, por lo que debería reemplazarse gradualmente por otras tecnologías más respetuosas con el medio ambiente. Una
20 de estas tecnologías se basa en dispersiones acuosas de poliuretano, conocidas como PUD. Estas consisten generalmente en micropartículas de poliuretano dispersadas en agua; el contenido de sólidos se encuentra generalmente en el intervalo del 30 al 60% en peso. Para producir una capa de poliuretano porosa, estas PUD se espuman mecánicamente, se aplican como revestimiento sobre un soporte (con espesores de capa generalmente de entre 300 y 2000 μm) y después se secan a temperatura elevada. Durante esta etapa de secado, se produce una
25 evaporación del agua contenida en el sistema PUD, lo que da como resultado la formación de una película de las partículas de poliuretano. Para aumentar adicionalmente la resistencia mecánica de la película, se pueden añadir al sistema PUD durante el proceso de producción (poli)isocianatos hidrófilos adicionales, que pueden reaccionar con los restos OH libres presentes en la superficie de las partículas de poliuretano durante la etapa de secado, dando lugar de este modo a una reticulación adicional de la película de poliuretano.

30 Tanto las propiedades mecánicas como las hápticas de los revestimientos PUD así producidos vienen determinadas en gran medida por la estructura celular de la película de poliuretano porosa. Además, la estructura celular de la película de poliuretano porosa influye en la permeabilidad al aire o, respectivamente, la transpirabilidad del material. A este respecto, se pueden conseguir propiedades especialmente buenas con celdas lo más finas y homogéneamente distribuidas posible. Para influir en la estructura celular durante el procedimiento de producción descrito anteriormente
35 es habitual añadir tensioactivos al sistema PUD antes o, respectivamente, durante el espumado mecánico. Por una parte, mediante tensioactivos adecuados se pueden introducir cantidades de aire apropiadas en el sistema PUD durante el proceso de espumado. Por otra parte, los tensioactivos influyen directamente en la morfología de las burbujas de aire así producidas. La estabilidad de las burbujas de aire también se ve influenciada en gran medida por
40 el tipo de tensioactivo. Esto es especialmente importante durante el secado de revestimientos PUD espumados, dado que se pueden evitar defectos de secado tales como el engrosamiento de las celdas o las grietas por secado.

En el estado de la técnica se divulgan una serie de tensioactivos iónicos y no iónicos que pueden usarse para producir materiales compuestos textiles porosos a base de PUD. A este respecto, se prefieren particularmente los tensioactivos
45 aniónicos a base de estearato de amonio; véanse, por ejemplo, los documentos US 2015/0284902 A1 o US 2006/0079635 A1.

Sin embargo, el uso de estearato de amonio está asociado a diversas desventajas. Por una parte, el estearato de amonio es sensible al agua dura. En las dispersiones poliméricas que contienen iones calcio se pueden formar, a este
50 respecto, jabones de calcio insolubles, lo que tiene como consecuencia la floculación o, respectivamente, gelificación de la dispersión polimérica. El cuero artificial producido a base de estearato de amonio también tiene la desventaja de que, en contacto con agua dura se pueden formar jabones de calcio en la superficie del cuero artificial, que aparecen como manchas blancas. Esto es especialmente indeseable en el caso del cuero de color oscuro. Además, el estearato de amonio presenta la desventaja de que tiene una capacidad de migración bastante alta en la película de poliuretano
55 seca. A este respecto, especialmente en contacto con agua, se puede formar una película lubricante que se percibe como desagradable en la superficie del revestimiento de cuero artificial. Otra desventaja del estearato de amonio es que generalmente debe usarse en combinación con otros tensioactivos para poder lograr una estabilidad suficiente de la espuma; en el estado de la técnica se describen a este respecto, por ejemplo, sulfosuccinatos. Estos componentes adicionales dan lugar a una mayor complejidad de uso.

60 En la solicitud de patente europea 16180041.2 no publicada ya se ha descrito el uso de poliolésteres para la producción de revestimientos plásticos porosos, en particular revestimientos de poliuretano porosos. A este respecto, se ha demostrado que los poliolésteres correspondientes permiten un espumado eficaz de dispersiones poliméricas acuosas sin presentar los inconvenientes indicados en el estado de la técnica. Sin embargo, estos poliolésteres pueden tener
65 la desventaja de que en las dispersiones poliméricas acuosas, especialmente con valores de pH elevados, presentan una estabilidad a la hidrólisis insatisfactoria. Por lo tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar otra

clase de tensioactivos que también permita un espumado eficaz de dispersiones poliméricas acuosas, pero que también se caracterice por una elevada estabilidad a la hidrólisis. Sorprendentemente se ha descubierto que el uso de polioléteres permite lograr el objetivo planteado.

- 5 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es el uso de polioléteres como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas para la producción de revestimientos poliméricos porosos, preferentemente para la producción de revestimientos de poliuretano porosos.

10 La capa polimérica porosa que se va a producir según la invención (es decir, el revestimiento polimérico poroso) presenta preferentemente poros en el intervalo micrométrico, siendo el tamaño medio de celda preferentemente inferior a 150 μm , de forma preferida inferior a 120 μm , de forma particularmente preferida inferior a 100 μm , de forma muy particularmente preferida inferior a 75 μm . El espesor de capa preferido se encuentra en el intervalo de 10 - 10.000 μm , preferentemente de 50 - 5.000 μm , de forma más preferida de 75 - 3.000 μm , especialmente de 100 - 2.500 μm .

15 El uso de polioléteres según la invención presenta sorprendentemente numerosas ventajas.

20 Permite un espumado eficaz de la dispersión polimérica. A este respecto, las espumas así obtenidas se caracterizan por una estructura porosa excepcionalmente fina con una distribución de celdas particularmente homogénea, lo que a su vez influye muy ventajosamente en las propiedades mecánicas y hápticas del revestimiento polimérico poroso producido a base de estas espumas. Además, de esta forma se puede mejorar la permeabilidad al aire o, respectivamente, la transpirabilidad del revestimiento.

25 Otra ventaja de los polioléteres que se van a utilizar según la invención es que permiten la producción de espumas particularmente estables. Por una parte, esto influye ventajosamente en su procesabilidad. Por otra parte, la elevada estabilidad de la espuma tiene la ventaja de que durante el secado de las correspondientes espumas pueden evitarse defectos de secado tales como, por ejemplo, el engrosamiento de las celdas o grietas por secado. Además, la estabilidad mejorada de la espuma permite un secado más rápido de las espumas, lo que ofrece ventajas de proceso tanto desde el punto de vista medioambiental como económico.

30 Otra ventaja de los polioléteres que se van a utilizar según la invención es que ya no son capaces de migrar en la película polimérica seca, especialmente en la película de poliuretano, en particular si se añaden (poli)isocianatos (hidrófilos) o reticulantes a base de melamina adicionales al sistema durante el secado.

35 Una ventaja adicional de los polioléteres que se van a utilizar según la invención es que pueden dar lugar a un aumento de la viscosidad de la dispersión espumada no secada. Esto a su vez puede tener un efecto ventajoso sobre la procesabilidad de la espuma. Además, dado el caso, esto permite prescindir del uso de espesantes adicionales para ajustar la viscosidad de la espuma o, respectivamente, reducir su concentración de uso, lo que aporta ventajas económicas.

40 Otra ventaja de los polioléteres que se van a utilizar según la invención es que son poco o nada sensibles al agua dura.

45 Otra ventaja de los polioléteres que se van a utilizar según la invención es que dan lugar a una estabilización satisfactoria de espumas basadas en dispersiones poliméricas acuosas, incluso sin el uso de tensioactivos adicionales. Esto permite al usuario reducir la complejidad en la elaboración de una formulación de espuma adecuada.

Otra ventaja de los polioléteres según la invención es que se caracterizan por una excelente estabilidad a la hidrólisis en un amplio intervalo de pH.

50 En el contexto de la presente invención en su conjunto, el término polioléteres comprende también sus aductos alcoxilados, que pueden obtenerse mediante reacción de un polioléter con óxidos de alquileo tales como, por ejemplo, óxido de etileno, de propileno y/o de butileno.

55 En el contexto de la presente invención en su conjunto, el término polioléter comprende también estructuras híbridas de polioléster-polioléter que se producen mediante O-alquilación de poliolésteres (con respecto al término polioléster, véase en particular la solicitud de patente europea aún no publicada 16180041.2) o mediante esterificación de polioléteres.

60 En el contexto de la presente invención en su conjunto, el término polioléteres incluye también sus derivados iónicos, preferentemente los derivados fosforilados y sulfatados, en particular polioléteres fosforilados. Estos derivados de los polioléteres, en particular de los polioléteres fosforilados, son polioléteres que se pueden utilizar preferentemente según la invención. Se describen con más detalle a continuación.

65 Los polioléteres que se van a utilizar según la invención pueden prepararse en particular mediante O-alquilación de polioles o mediante O-alquilación de hidroxialcanos o hidroxialquenos. Esto se conoce en general y se describe

detalladamente en la literatura especializada (véase, por ejemplo Römpp o Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry "Acylation and Alkylation" y la literatura citada en cada caso). Se sabe que la formación de un enlace carbono-oxígeno para proporcionar un polioléter correspondiente se puede realizar mediante reacción de un poliol con un agente alquilante. Como agentes alquilantes pueden utilizarse olefinas, haluros de alquilo (síntesis de éter de Williamson), alcoholes, éteres, epóxidos, aldehídos, cetonas, tioles, compuestos diazoicos, ésteres de ácido sulfónico y compuestos relacionados. Los catalizadores típicos utilizados en caso de usar olefinas son, por ejemplo, H₂SO₄, intercambiadores de iones ácidos, ácido fosfórico y zeolitas. En la síntesis de éteres de Williamson, los alcoholes o polioles se convierten en primer lugar en sus alcoholatos mediante reacción con, por ejemplo, sodio o potasio o hidruro de sodio o potasio, y a continuación se hacen reaccionar con un haluro de alquilo como agente alquilante. Cuando se usan epóxidos como agentes alquilantes, se pueden usar ácidos, ácidos de Lewis, bases y bases de Lewis como catalizadores.

La invención se describe a continuación y a modo de ejemplo, sin que la invención quede limitada a estas formas de realización de ejemplo. Si a continuación se especifican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, se pretende que estos comprendan no solo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionan explícitamente, sino también todos los subintervalos y subgrupos de compuestos que se obtienen eliminando valores (intervalos) individuales, o compuestos. A menos que se indique lo contrario, los porcentajes se expresan en porcentaje en peso. Si a continuación se indican parámetros que se han determinado mediante medición, las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura de 25 °C y una presión de 101.325 Pa, a menos que se indique lo contrario.

En el contexto de la presente invención se pueden utilizar aquellos polioléteres que se pueden obtener mediante reacción de un poliol con al menos un alcohol primario o secundario, lineal o ramificado, saturado o insaturado, o mezclas correspondientes. Esto corresponde a una forma de realización de la invención. Los polioléteres correspondientes son conocidos de por sí y se describen, por ejemplo, en el documento WO2012082157 A2.

Además, en el contexto de la presente invención se pueden utilizar aquellos polioléteres que se pueden obtener mediante reacción de un poliol con al menos un haluro de alquilo o alqueno lineal o ramificado o un éster de ácido alquil- o alquenoil-sulfónico lineal o ramificado, tal como, por ejemplo, por ejemplo, tosilatos, mesilatos, triflatos o nonaflatos, o mezclas de tales sustancias. Esto también corresponde a una forma de realización de la invención. Los polioléteres correspondientes también son conocidos de por sí.

Además, los polioléteres que se pueden utilizar en el contexto de la presente invención son aquellos que se pueden obtener mediante reacción de un poliol con al menos un alquil- o alquenoil-oxirano, tiirano o aziridina lineal o ramificado o mezclas de tales sustancias. Esto también corresponde a una forma de realización de la invención. Los polioléteres correspondientes también son conocidos de por sí.

Además, en el contexto de la presente invención se pueden utilizar preferentemente aquellos poliéteres que se pueden obtener mediante reacción de alcoholes primarios o secundarios, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con glicidol o epoclorhidrina o carbonato de glicerol o mezclas de estas sustancias. Esto también corresponde a una forma de realización preferida de la invención. Los polioléteres correspondientes también son conocidos de por sí.

Los polioles preferidos utilizados para la producción de los polioléteres según la invención se seleccionan del grupo de los polioles C₃-C₈ y sus oligómeros. Polioles particularmente preferidos son 1,3-propanodiol, propilenglicol, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, sorbitán, sorbitol, isosorbida, eritritol, treitol, pentaeritritol, arabitól, xilitol, ribitol, fucitol, manitol, galactitol, iditol, inositol, volemitol y glucosa. Se prefiere muy particularmente el glicerol. Los oligómeros de poliol preferidos son oligómeros de polioles C₃-C₈ con 1 - 20, preferentemente 2 - 10, de forma particularmente preferida 2,5 - 8 unidades de repetición. Se prefieren particularmente diglicerol, triglicerol, tetraglicerol, pentaglicerol, dieritritol, trieritritol, tetraeritritol, di-(trimetilolpropano), tri-(trimetilolpropano) y di- y oligosacáridos. Se prefieren particularmente sorbitán y oligo- y/o poli-glicerol. Se pueden utilizar en particular mezclas de diferentes polioles.

Por el término "poliglicerol" en el contexto de la presente invención debe entenderse un poliglicerol, que también puede contener glicerol. En consecuencia, debe tenerse en cuenta, dado el caso, la proporción de glicerol al calcular cantidades, masas y similares. Por lo tanto, los poliglicerol en el contexto de la presente invención también son mezclas que contienen al menos un oligómero de glicerol y glicerol. Debe entenderse por oligómeros de glicerol todas las estructuras correspondientes, por ejemplo compuestos lineales, ramificados y cíclicos. Lo mismo se aplica al término "éter de poliglicerol" en relación con la presente invención.

Si para la preparación de los polioléteres se utilizan haluros de alquilo o alqueno lineales o ramificados, se prefieren particularmente aquellos haluros que corresponden a la fórmula general R-X, en la que X es un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro, de forma aún más preferida un átomo de bromo, de forma aún más preferida un átomo de yodo, y en la que R es un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 4 a 40 átomos de C, preferentemente de 8 a 22, de forma particularmente preferida de 10 a 18 átomos de carbono. Son muy particularmente preferidos, a este respecto, los haluros de alquilo seleccionados de entre 1-clorooctano, 1-clorodecano, 1-clorododecano, 1-clorotetradecano, 1-clorohexadecano, 1-clorooctadecano, 1-cloroeicosano, 1-clorodocosano y sus mezclas, siendo muy particularmente preferidos 1-clorohexadecano y 1-clorooctadecano y

mezclas de estas dos sustancias.

Se prefieren muy particularmente, a este respecto, los haluros de alquilo seleccionados de entre 1-bromooctano, 1-bromodecano, 1-bromododecano, 1-bromotetradecano, 1-bromohexadecano, 1-bromooctadecano, 1-bromoeicosano, 1-bromodocosano y sus mezclas, siendo muy particularmente preferidos 1-bromohexadecano y 1-bromooctadecano y mezclas de estas dos sustancias.

También son muy particularmente preferidos, a este respecto, los haluros de alquilo seleccionados de entre 1-yodooctano, 1-yododecano, 1-yododecano, 1-yodotetradecano, 1-yodohexadecano, 1-yodooctadecano, 1-yodoeicosano, 1-yododocosano y sus mezclas, siendo muy particularmente preferidos 1-yodohexadecano y 1-yodooctadecano y mezclas de estas dos sustancias.

Son muy particularmente preferidos, a este respecto, los haluros de alquilo seleccionados de entre 2-clorooctano, 2-clorodecano, 2-clorodecano, 2-clorotetradecano, 2-clorohexadecano, 2-clorooctadecano, 2-cloroeicosano, 2-clorodocosano y sus mezclas, siendo muy particularmente preferidos 2-clorohexadecano y 2-clorooctadecano y mezclas de estas dos sustancias.

También son muy particularmente preferidos, a este respecto, los haluros de alquilo seleccionados de entre 2-bromooctano, 2-bromodecano, 2-bromododecano, 2-bromotetradecano, 2-bromohexadecano, 2-bromooctadecano, 2-bromoeicosano, 2-bromodocosano y sus mezclas, siendo muy particularmente preferidos 2-bromohexadecano y 2-bromooctadecano y mezclas de estas dos sustancias.

También son muy particularmente preferidos, a este respecto, los haluros de alquilo seleccionados de entre 2-yodooctano, 2-yododecano, 2-yododecano, 2-yodotetradecano, 2-yodohexadecano, 2-yodooctadecano, 2-yodoeicosano, 2-yododocosano y sus mezclas, siendo muy particularmente preferidos 2-yodohexadecano y 2-yodooctadecano y mezclas de estas dos sustancias.

Si para la obtención de los polioléteres se utilizan epóxidos de alquilo, se prefieren especialmente a este respecto los epóxidos de alquilo que corresponden a la fórmula general 1



Fórmula 1

en la que R' es independientemente restos hidrocarburo monovalentes alifáticos, saturados o insaturados, iguales o diferentes que tienen de 2 a 38 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 20, de forma particularmente preferida de 8 a 18 átomos de carbono o H, siempre que al menos uno de los restos sea un resto hidrocarburo. Se prefieren particularmente, a este respecto, epóxidos de alquilo en los que exactamente uno de los restos R' es un resto hidrocarburo y el otro es H. Se prefieren muy particularmente los epóxidos que se derivan de alfa-olefinas C₆-C₂₄.

Si para la producción de los polioléteres se utilizan alquil glicidil éteres, estos se seleccionan preferentemente del grupo de los glicidil éteres de alcoholes alquílicos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen de 4 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 22, de forma particularmente preferida de 10 a 18 átomos de carbono. A este respecto, se prefieren muy particularmente los alquil glicidil éteres seleccionados de entre octil glicidil éter, decil glicidil éter, dodecil glicidil éter, tetradecil glicidil éter, hexadecil glicidil éter, octadecil glicidil éter, eicosil glicidil éter, docosil glicidil éter y sus mezclas, siendo muy particularmente preferidos hexadecil glicidil éter y octadecil glicidil éter, así como mezclas de estas dos sustancias. En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, los polioléteres se seleccionan del grupo de los éteres de sorbitán y/o los éteres de poliglicerol. Se prefieren particularmente poliglicerol hexadecil éter, poliglicerol octadecil éter y mezclas de estas dos sustancias. Se prefieren muy particularmente poliglicerol hidroxihexadecil éter y poliglicerol hidroxioctadecil éter y mezclas de estas sustancias. Aún más preferidos son poliglicerol (1-hidroxihexadecil) éter, poliglicerol (2-hidroxihexadecil) éter, poliglicerol (1-hidroxioctadecil) éter y poliglicerol (2-hidroxioctadecil) éter y mezclas de estas sustancias.

Se prefieren particularmente los éteres de poliglicerol que corresponden a la fórmula general 2:



en la que

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

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

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

a = 1 a 10, preferentemente 2 a 3, de forma especialmente preferida 2,

b = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, de forma especialmente preferida 1 a 4,

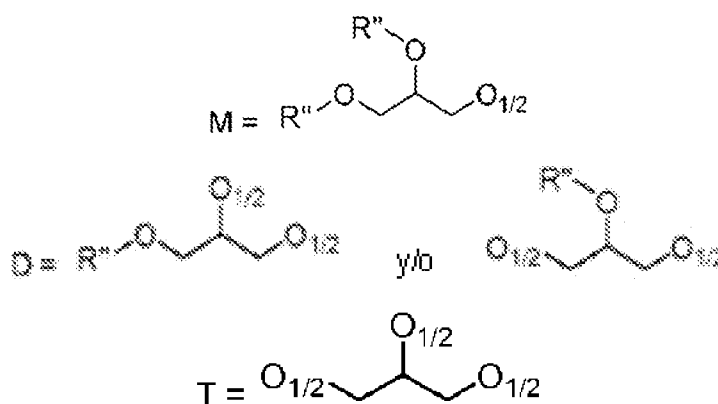
c = 0 a 3, preferentemente 0,

en la que los restos R" son independientemente restos hidrocarburo alifáticos monovalentes, saturados o insaturados, idénticos o diferentes, que tienen de 2 a 38 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 20, de forma más preferida de 8 a 18 átomos de carbono, o H, con la condición de que al menos uno de los restos R" sea un resto hidrocarburo, que también puede portar sustituyentes, en particular grupos hidroxilo.

Son aún más preferidos los éteres de poliglicerol que corresponden a la fórmula general 3:

$M_x D_y T_z$ Fórmula 3

en la que

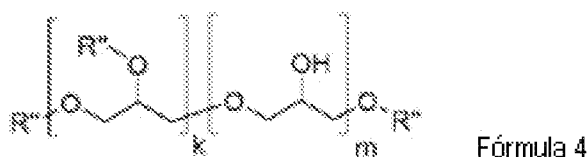


x = 1 a 10, preferentemente 2 a 3, de forma especialmente preferida 2,

y = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, de forma especialmente preferida 1 a 4,

z = 0 a 3, preferentemente 0 a 2, de forma especialmente preferida 0, con la condición de que al menos un resto R" no sea hidrógeno, siendo R" tal como se ha definido anteriormente,

Son aún más preferidos los éteres de poliglicerol de la fórmula general 4:



en la que

k = 1 a 10, preferentemente 2 a 3, de forma especialmente preferida 2,

m = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, de forma especialmente preferida 1 a 3,

con la condición de que al menos uno de los restos R" no sea hidrógeno, siendo R" tal como se ha definido anteriormente, y que la suma k + m sea superior a cero y los fragmentos con los índices k y m estén distribuidos estadísticamente.

Las distribuciones estadísticas se construyen en bloques con cualquier número de bloques y cualquier secuencia o distribución aleatoria; también se pueden construir de forma alterna o formar un gradiente a lo largo de la cadena, en particular, también pueden formar todas las formas mixtas en las que, dado el caso, grupos de diferentes distribuciones pueden estar dispuestos uno detrás de otro. Configuraciones especiales pueden dar como resultado que las distribuciones estadísticas experimenten limitaciones debidas a la configuración. Para todas las zonas no afectadas por la limitación, la distribución estadística no cambia.

Los éteres de poliglicerol que pueden usarse según la invención presentan preferentemente no más de 6, de forma

más preferida no más de 5, de forma aún más preferida no más de 4 restos hidrocarburo de la forma R", tal como se ha descrito anteriormente.

Los polioléteres se pueden caracterizar estructuralmente utilizando parámetros químicos en húmedo tales como su índice de hidroxilo. Los procedimientos de determinación adecuados para la determinación del índice de hidroxilo son en particular aquellos según DGF C-V 17 a (53), Ph. Eur 2.5.3 Procedimiento A y DIN 53240. Los procedimientos adecuados para la determinación del índice de acidez son en particular aquellos según DGF C-V. 2, DIN EN ISO 2114, Ph.Eur. 2.5.1, ISO 3682 y ASTM D 974. Los procedimientos de determinación adecuados para determinar el índice de saponificación son en particular aquellos según DGF C-V 3, DIN EN ISO 3681 y Ph.Eur. 2.5.6.

Los procedimientos adecuados para determinar el contenido de oxígeno de epoxi son en particular aquellos según R. Kaiser "Quantitative Bestimmung organischer funktioneller Gruppen Methoden der Analyse in der Chemie", Akad. Verlagsgesellschaft, 1966 y R. R. Jay, Anal. Chem. 1964, 36 (3), 667-668.

Los procedimientos adecuados para determinar el punto de fusión son en particular aquellos según DIN 53181, DIN EN ISO 3416, DGF C-IV 3a y Ph.Eur.2.2.14.

Según la invención se prefiere y corresponde a una forma de realización particularmente preferida de la invención que para la producción del éter de poliglicerol se utilice un poliglicerol con un grado de condensación promedio de 1 - 20, preferentemente de 2 - 10, de forma particularmente preferida de 2,5 - 8. El grado de condensación promedio N se puede determinar mediante el índice OH (OHZ, en mg de KOH/g) del poliglicerol y se relaciona con este según:

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

El índice OH del poliglicerol se puede determinar tal como se ha descrito anteriormente. Por consiguiente, para la producción de los éteres de poliglicerol según la invención se prefieren especialmente poligliceroles que presentan un índice OH de 1829 a 824, de forma particularmente preferida de 1352 - 888, de forma especialmente preferida de 1244 - 920 mg de KOH/g.

El poliglicerol que se va a utilizar puede proporcionarse mediante diversos procedimientos convencionales tales como polimerización de glicidol (por ejemplo, catalizada por una base), polimerización de epiclorhidrina (por ejemplo, en presencia de cantidades equimolares de una base tal como NaOH) o policondensación de glicerol. Esto se conoce por la literatura.

Ya se ha aclarado que el término polioléteres en el contexto de la presente invención en su conjunto también incluye sus derivados iónicos, preferentemente los derivados fosforilados y sulfatados, en particular polioléteres fosforilados. Los polioléteres fosforilados se pueden obtener mediante reacción de los polioléteres con un reactivo de fosforilación y neutralización posterior opcional, preferentemente obligatoria (véase, en particular 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 preferidos para los fines de la presente invención son oxiclورو de fósforo, pentóxido de fósforo (P₄O₁₀) y de forma particularmente preferida ácido polifosfórico. El término polioléteres fosforilados en el contexto de la presente invención en su conjunto también abarca los polioléteres parcialmente fosforilados, y el término polioléteres sulfatados en el contexto de la presente invención en su conjunto también abarca los polioléteres parcialmente sulfatados.

Además, los derivados iónicos de los polioléteres en el contexto de la presente invención en su conjunto también se pueden obtener mediante reacción de los polioléteres con ácido dicarboxílico o tricarboxílico o con los correspondientes anhídridos cíclicos y neutralización opcional, preferentemente obligatoria.

Además, los derivados iónicos de los polioléteres en el contexto de la presente invención en su conjunto también se pueden obtener mediante reacción de los polioléteres con ácidos di- o tricarboxílicos insaturados o con los correspondientes anhídridos cíclicos y posterior sulfonación y neutralización opcional, preferentemente obligatoria.

En el contexto general de la presente invención en su conjunto, el término neutralización abarca también la neutralización parcial. Para la neutralización, incluida la neutralización parcial, se pueden utilizar bases habituales. Entre las mismas se incluyen hidróxidos metálicos hidrosolubles, tales como, por ejemplo, hidróxido de bario, estroncio, calcio, talio (I) y preferentemente hidróxidos de metales alcalinos, que se disocian en soluciones acuosas en iones metálicos y iones hidróxido libres, especialmente NaOH y KOH. Entre las mismas también se incluyen las bases anhidras que reaccionan con agua para formar iones hidróxido, tales como, por ejemplo, óxido de bario, óxido de estroncio, óxido de calcio, óxido de litio, óxido de plata y amoniaco. Además de estos álcalis mencionados anteriormente, las sustancias sólidas que también se pueden utilizar como bases son aquellas que también reaccionan de forma alcalina cuando se disuelven en agua sin poseer HO⁻ (en el compuesto sólido); entre las mismas se incluyen, por ejemplo, aminas tales como mono-, di- y trialkilaminas pudiendo ser también restos alquilo funcionalizados tales como, por ejemplo, en el caso de amidoaminas, mono-, di- y trialkanolaminas, mono-, di- y triaminoalkilaminas y, por ejemplo, las sales de ácidos débiles tales como, por ejemplo, cianuro de potasio, carbonato de potasio, carbonato de

sodio, fosfato trisódico, etc.

Polioléteres muy particularmente preferidos en el contexto de la presente invención son, a este respecto, éteres de sorbitán fosforilados y/o éteres de poliglicerol fosforilados, en particular éteres de poliglicerol fosforilados. En particular se prefieren un poliglicerol hexadecil éter fosforilado y neutralizado, un poliglicerol octadecil éter fosforilado y neutralizado o una mezcla de estas sustancias.

Una forma de realización especialmente preferida de la presente invención prevé el uso según la invención de polioléteres de la fórmula 2, 3 y/o 4, tal como se ha indicado anteriormente, con la condición adicional de que estos estén (al menos parcialmente) fosforilados, de modo que estos polioléteres de fórmula 2, 3 y/o 4 en particular como resto R" porten al menos un resto (R'''O)₂P(O), en el que los restos R''' son independientemente cationes, preferentemente Na⁺, K⁺ o NH₄⁺, o iones amonio de mono-, di- y trialkilaminas, pudiendo ser también restos alquilo funcionalizados tales como, por ejemplo, en el caso de amidoaminas, de mono-, di- y trialkanolaminas, de mono-, di- y triaminoalquilaminas, o H o R''''-O-, en el que R'''' es un resto hidrocarburo alifático monovalente saturado o insaturado que tiene de 3 a 39 átomos de carbono, preferentemente de 7 a 22, de forma más preferida de 9 a 18 átomos de carbono, o un resto poliol.

Entre los polioléteres sulfatados se prefieren especialmente aquellos que se pueden obtener mediante reacción de los polioléteres con trióxido de azufre o ácido amidosulfónico. Se prefieren éteres de sorbitán sulfatados y/o éteres de poliglicerol sulfatados.

En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, los polioléteres no se utilizan en forma pura, sino en mezcla con al menos un cotensioactivo como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas. Los cotensioactivos preferidos según la invención son, por ejemplo, amidas de ácidos grasos, alcoxilatos de alquilo, tales como, por ejemplo, etoxilatos de alcoholes grasos, etoxilatos de nonilfenol, copolímeros de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno, betaínas, tales como, por ejemplo, amido-propilbetaínas, óxidos de amina, tensioactivos de amonio cuaternario o anfoacetatos. Además, los cotensioactivos pueden ser tensioactivos a base de silicona, tales como, por ejemplo, tensioactivos de trisiloxano o polietersiloxanos.

Los cotensioactivos particularmente preferidos son cotensioactivos iónicos, preferentemente aniónicos. Cotensioactivos aniónicos preferidos son sales de amonio y/o de metales alcalinos de ácidos grasos, alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquibencenosulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfosuccinatos, alquilsulfosuccinatos y alquilsarcosinatos. Son particularmente preferidos los alquilsulfatos con 12-20 átomos de carbono, de forma más preferida con 14-18 átomos de carbono, de forma aún más preferida con más de 16-18 átomos de carbono. En el caso de las sales de amonio y/o de metales alcalinos de ácidos grasos, se prefiere que contengan menos del 25% en peso de sales de estearato, en particular que estén exentas de sales de estearato.

Cuando se utilizan cotensioactivos, se prefiere especialmente que la proporción de cotensioactivo con respecto a la cantidad total de polioléter más cotensioactivo se encuentre en el intervalo del 0,1 - 50% en peso, preferentemente en el intervalo del 0,2 - 40% en peso, de forma más preferida en el intervalo del 0,5 - 30% en peso, de forma aún más preferida en el intervalo del 1 - 25% en peso.

Como ya se ha descrito, un objeto de la presente invención es el uso de polioléteres como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas para la producción de revestimientos poliméricos porosos. Las dispersiones poliméricas se seleccionan preferentemente del grupo de dispersiones de poliestireno, dispersiones de polibutadieno, dispersiones de poli(met)acrilato, dispersiones de éster polivinílico y dispersiones de poliuretano acuosas. El contenido de sólidos de estas dispersiones se encuentra preferentemente en el intervalo del 20 - 70% en peso, de forma más preferida en el intervalo del 25 - 65% en peso. Según la invención se prefiere particularmente el uso de polioléteres como aditivos en dispersiones de poliuretano acuosas. Son especialmente preferidas las dispersiones de poliuretano a base de poliéster, poliésteramida, policarbonato, poliactal y polieterpolioles.

La concentración de uso de los polioléteres según la invención en dispersiones poliméricas acuosas se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,2 - 10% en peso, de forma particularmente preferida en el intervalo del 0,4 - 7,5% en peso, de forma especialmente preferida en el intervalo del 0,5 - 5% en peso con respecto al peso total de la dispersión.

Los polioléteres se pueden añadir a la dispersión acuosa en forma pura o diluidos en un disolvente adecuado. A este respecto, los disolventes preferidos se seleccionan entre 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 mezclas acuosas de los polioléteres según la invención, puede ser ventajoso añadir a la mezcla compuestos hidrotropicos para mejorar las propiedades de la formulación (viscosidad, homogeneidad, etc.). A este respecto, los compuestos hidrotropicos son compuestos orgánicos hidrosolubles que constan de una parte hidrófila y otra hidrófoba, pero que tienen un peso molecular demasiado bajo para tener propiedades tensioactivas. Dan lugar a una mejora de la solubilidad o, respectivamente, de las propiedades de solubilidad de sustancias orgánicas, en particular hidrófobas, en formulaciones acuosas. El término compuestos hidrotropicos es conocido por los expertos en la técnica. Como compuestos hidrotropicos en el

contexto de la presente invención se prefieren toluenosulfonatos de metales alcalinos y de amonio, xilenosulfonatos de metales alcalinos y de amonio, naftalenosulfonatos de metales alcalinos y de amonio, cumenosulfonatos de metales alcalinos y de amonio y alcoxilatos de fenol, en particular etoxilatos de fenol con hasta 6 unidades de alcoxilato.

5 Además de los polioléteres según la invención, las dispersiones poliméricas acuosas pueden contener también otros aditivos tales como cargas, pigmentos orgánicos e inorgánicos, agentes de mateado, estabilizadores, tales como estabilizadores de hidrólisis o estabilizadores UV, antioxidantes, absorbentes, reticulantes, aditivos niveladores, espesantes o, dado el caso, otros cotensioactivos tales como los descritos anteriormente.

10 Los polioléteres según la invención se utilizan preferentemente en dispersiones poliméricas acuosas como coadyuvantes de espumado o estabilizadores de espuma para el espumado de las dispersiones. Sin embargo, también se pueden utilizar como coadyuvantes de secado, aditivos niveladores, agentes humectantes y aditivos de reología.

15 Dado que los polioléteres dan lugar, tal como se ha descrito anteriormente, a una mejora significativa en los revestimientos poliméricos porosos producidos a partir de dispersiones poliméricas acuosas, también son objeto de la presente invención las dispersiones poliméricas acuosas que contienen al menos uno de los polioléteres según la invención, tal como se ha descrito detalladamente anteriormente.

20 Otro objeto de la presente invención son las capas poliméricas porosas producidas a partir de dispersiones poliméricas acuosas, obtenidas utilizando como aditivos los polioléteres según la invención, tal como se ha descrito detalladamente anteriormente.

Los revestimientos poliméricos porosos según la invención se pueden producir preferentemente mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes

- 25 a) proporcionar una mezcla que contiene una dispersión polimérica acuosa, tal como se ha descrito anteriormente, al menos uno de los polioléteres según la invención y, dado el caso, otros aditivos.
- b) espumar la mezcla para obtener una espuma de celdas finas homogénea,
- 30 c) añadir opcionalmente al menos un espesante para ajustar la viscosidad de la espuma húmeda,
- d) aplicar un revestimiento de la dispersión polimérica espumada a un soporte adecuado,
- 35 e) secar el revestimiento

Con respecto a las formas de realización preferidas, en particular con respecto a los polioléteres que se pueden utilizar de forma preferida y las dispersiones poliméricas acuosas que se pueden utilizar de forma preferida en el procedimiento, remítase a la descripción anterior, así como a las formas de realización preferidas mencionadas anteriormente, en particular tal como se presentan en las reivindicaciones 2-11.

Se deja claro que las etapas de procedimiento del procedimiento según la invención, tal como se ha mostrado anteriormente, no están sujetas a una secuencia cronológica fija. Por ejemplo, la etapa de procedimiento c) se puede llevar a cabo al mismo tiempo que la etapa de procedimiento a).

45 Corresponde a una forma de realización preferida de la presente invención que en la etapa de procedimiento b) se espuma la dispersión polimérica acuosa aplicando fuerzas de cizallamiento elevadas. A este respecto, el espumado se puede realizar con unidades de cizallamiento conocidas por el experto, tales como, por ejemplo, agitadores Dispermat, agitadores Dissolver, mezcladores Hansa o mezcladores Oakes.

50 Además, se prefiere que la espuma húmeda producida al final de la etapa de procedimiento c) presente una viscosidad de al menos 3, preferentemente al menos 5, de forma más preferida al menos 7,5, de forma aún más preferida al menos 10 Pa.s. La viscosidad de la espuma se puede determinar, por ejemplo, utilizando un viscosímetro de la empresa Brookfield, modelo LVTD equipado con un husillo LV-4. Los expertos en la técnica conocen procedimientos de medición apropiados para determinar la viscosidad de la espuma húmeda.

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

60 Los espesantes que pueden utilizarse ventajosamente en el contexto de la invención se seleccionan preferentemente de la clase de los espesantes asociativos. Los espesantes asociativos son sustancias que provocan un efecto espesante mediante asociación sobre las superficies de las partículas contenidas en las dispersiones poliméricas. El término es conocido por los expertos en la técnica. Los espesantes asociativos preferidos se seleccionan de entre espesantes de poliuretano, espesantes de poliácrlato modificados hidrófobamente, espesantes de poliéter modificados hidrófobamente y éteres de celulosa modificados hidrófobamente. Se prefieren muy particularmente los espesantes de poliuretano. Además, en el contexto de la presente invención se prefiere que la concentración de los

espesantes, con respecto a la composición total de la dispersión, se encuentre en el intervalo del 0,01 - 10% en peso, de forma más preferida en el intervalo del 0,05 - 5% en peso, de forma muy particularmente preferida en el intervalo del 0,1 - 3% en peso.

En el contexto de la presente invención también se prefiere que en la etapa de procedimiento d) se produzcan revestimientos de la dispersión polimérica espumada con un espesor de capa de 10 - 10.000 μm , preferentemente de 50 - 5.000 μm , de forma más preferida de 75 - 3.000 μm , de forma aún más preferida de 100 - 2500 μm . Los revestimientos de la dispersión polimérica espumada se pueden producir mediante procedimientos familiares para los expertos en la técnica, tales como, por ejemplo, aplicación con rasqueta. Se pueden utilizar procesos de revestimiento tanto directos como indirectos (denominado revestimiento de transferencia).

Además, en el contexto de la presente invención se prefiere que en la etapa de procedimiento e) la dispersión polimérica espumada y recubierta se seque a temperaturas elevadas. Según la invención, se prefieren temperaturas de secado de al menos 50 °C, preferentemente 60 °C, de forma más preferida al menos 70 °C. Además, es posible secar las dispersiones poliméricas espumadas y revestidas en múltiples etapas a diferentes temperaturas para evitar la aparición de defectos de secado. Las técnicas de secado correspondientes están difundidas en la industria y son conocidas por los expertos en la técnica.

Como ya se ha descrito, las etapas de procedimiento c) - e) se pueden llevar a cabo usando procedimientos comunes conocidos por los expertos en la técnica. Una descripción general de los mismos se puede encontrar, por ejemplo, en "Coated and laminated Textiles" (Walter Fung, CR-Press, 2002).

En el contexto de la presente invención se prefieren especialmente los revestimientos poliméricos porosos que contienen polioléteres, que presentan un tamaño de celda promedio inferior a 250 μm , preferentemente inferior a 150 μm , de forma especialmente preferida inferior a 100 μm , de forma muy particularmente preferida inferior a 75 μm . El tamaño de celda promedio se puede determinar preferentemente microscópicamente, preferentemente mediante microscopía electrónica. Para ello se observa por medio de un microscopio con suficiente aumento una sección transversal del revestimiento polimérico poroso y se determina el tamaño de al menos 25 celdas. Para obtener estadísticas suficientes con este procedimiento de evaluación, el aumento del microscopio deberá elegirse preferentemente de modo que en el campo de observación se encuentren al menos 10x10 celdas. El tamaño de celda promedio es entonces la media aritmética de las celdas o tamaños de celda considerados. Esta determinación del tamaño de celda mediante microscopía es familiar para los expertos en la técnica.

Las capas poliméricas porosas (o revestimientos poliméricos porosos) según la invención que contienen polioléteres se pueden utilizar, por ejemplo, en la industria textil, por ejemplo para materiales de cuero artificial, en la industria de la construcción, en la industria electrónica, por ejemplo para juntas espumadas, en la industria del deporte, por ejemplo para la producción de colchonetas deportivas o en la industria del automóvil.

Ejemplos

Sustancias:

Impranil® DLU: dispersión de éster de policarbonato alifático-polieter-poliuretano de la empresa Covestro

Stokal® STA: estearato de amonio (aprox. 30% en H₂O) de la empresa Bozetto

Stokal® SR: sulfosuccinamato de sodio a base de grasa de sebo (aprox. 35% en H₂O) de la empresa Bozetto

Tego® Viscoplus 3030: espesante asociativo a base de poliuretano de la empresa Evonik Industries AG.

Mediciones de la viscosidad:

Todas las mediciones de la viscosidad se llevaron a cabo con un viscosímetro Brookfield, tipo LVTD, equipado con husillo LV-4, a una velocidad de rotación constante de 12 rpm. Para las mediciones de la viscosidad se vertieron las muestras en un vaso de 100 ml en el que se sumergió el husillo de medición. Siempre se esperó hasta que el viscosímetro mostrara un valor de lectura constante.

Ejemplo 1A: Síntesis de poligliceril hidroxiestearil éter

Se calentó una mezcla de poliglicerol-3 disponible comercialmente (Spiga Nord, índice de hidroxilo 1124 mg de KOH/g, 52,5 g, 0,219 mol, 1,0 equiv.) y metóxido de sodio (1,96 g de una solución al 25% en metanol, 0,009 mol, 0,04 equiv.) con agitación y la introducción de Nz a 15 mbar a 180 °C en el transcurso de 2 h y se eliminó por destilación el metanol. Después de alcanzar 180 °C, se rompió el vacío y se añadió a continuación 1,2-epoxioctadecano (CAS RN 7390-81-0, 85%, 97,0 g, 0,361 mol, 1,65 equiv.) calentado a 80 °C lentamente gota a gota a lo largo de 1 h. La mezcla se agitó durante 4 h adicionales a 180 °C hasta que se alcanzó un contenido de oxígeno de epoxi del 0,16%. A continuación se enfrió la mezcla a 90 °C y se separaron las fases. Se obtuvieron 5,6 g de poliglicerol sin reaccionar (fase inferior) y 113 g de poligliceril hidroxiálquil éter (fase superior, punto de fusión = 71,5 °C, índice de hidroxilo = 387 mg de KOH/g,

índice de acidez = 0,4 mg de KOH/g, contenido de oxígeno de epoxi = 0,06 %).

Ejemplo 1B: Fosforilación de poligliceril hidroxiestearil éter

5 Una mezcla de un poligliceril hidroxiálquil éter (97,62 g, obtenido tal como se describe en el ejemplo 1A) y ácido polifosfórico (115% H_3PO_4 , 2,38 g) se calentó a 80 °C durante 4 h con agitación. La mezcla presentaba entonces un índice de acidez de 27,6 mg de KOH/g. Después se añadió una solución acuosa de KOH al 45% (9,77 g) a 80 °C y se agitó a 80 °C durante 30 min adicionales. La mezcla presentaba un índice de acidez de 1,3 mg de KOH/g.

10 Ejemplo 1C: Síntesis de un estearato de poligliceril hidroxiestearil éter

Se calentó una mezcla de un poligliceril hidroxiálquil éter (150 g, obtenido tal como se describe en el ejemplo 1A) y ácido esteárico (44,3 g, 0,156 mol) a 240 °C en el transcurso de 3 h con agitación e introducción de N_2 y se agitó hasta alcanzar un índice de acidez ≤ 1 mg de KOH/g. Se obtuvieron 186 g de estearato de poligliceril hidroxiestearil éter (índice de hidroxilo = 264 mg KOH/g, índice de acidez = 0,6 mg KOH/g, índice de saponificación 44 mg KOH/g

15 Ejemplo 2A: Síntesis de poligliceril hidroxiestearil éter

Se calentó una mezcla de poliglicerol-3 disponible comercialmente (Spiga Nord, índice de hidroxilo 1124 mg de KOH/g, 52,6 g, 0,219 mol, 1,0 equiv.) y ácido sulfúrico conc. (0,36 g) con agitación e introducción de N_2 a 15 mbar a 100 °C en el transcurso de 1 hora. Después de alcanzar 100 °C, se rompió el vacío y se añadió 1,2-epoxioctadecano (CAS RN 7390-81-0, 85%, 97,1 g, 0,362 mol, 1,65 equiv.) calentado a 80 °C lentamente gota a gota a lo largo de 1 h. La mezcla se agitó durante 4 h adicionales a 100 °C hasta que se alcanzó un contenido de oxígeno de epoxi del 0,01%. A continuación se enfrió la mezcla a 90 °C y se separaron las fases. Se obtuvieron 22,8 g de poliglicerol sin reaccionar (fase inferior) y 113,8 g de poligliceril hidroxiestearil éter (fase superior, punto de fusión = 49,5 °C, índice de hidroxilo = 268 mg de KOH/g, índice de acidez = 0,6 mg de KOH/g, contenido de oxígeno de epoxi = 0,01 %).

Ejemplo 2B: Fosforilación de poligliceril hidroxiestearil éter

30 Una mezcla de un poligliceril hidroxiálquil éter (98,81 g, obtenido tal como se describe en el ejemplo 2A) y ácido polifosfórico (115% H_3PO_4 , 1,19 g) se calentó a 80 °C durante 4 h con agitación. La mezcla presentaba entonces un índice de acidez de 12 mg de KOH/g. Después se añadió una solución acuosa de KOH al 45% (2,67 g) a 80 °C y se agitó a 80 °C durante 30 min adicionales. La mezcla presentaba un índice de acidez de 1,0 mg de KOH/g.

35 Ejemplo 2C: Síntesis de poligliceril hidroxiestearil éter-succinato de potasio

Un poligliceril hidroxiálquil éter (300 g) obtenido tal como se describe en el ejemplo 2A se calentó a 80 °C y, con agitación, se añadió en porciones anhídrido de ácido succínico (9,15 g) en el transcurso de 1 hora. La mezcla se agitó durante 2 h adicionales a 80 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez de 19,2 mg de KOH/g. A continuación se añadieron 12,90 g de una solución acuosa de KOH al 45% y se agitó durante 15 minutos adicionales. El poligliceril hidroxiestearil éter-succinato de potasio obtenido presentó un índice de acidez: 8,0 mg KOH/g.

Ejemplo 3: Formulación y mezcla de tensioactivos según la invención

45 Los tensioactivos según la invención de los ejemplos 1 A-C y 2 A-C se mezclaron según las composiciones enumeradas en las tablas 1 y 2 y después se homogeneizaron a 80 °C:

Tabla 1: Composición de las mezclas de tensioactivos utilizadas a continuación.

	Tensioactivo 1	Tensioactivo 2	Tensioactivo 3
Poliglicerol hidroxiestearil éter (del ejemplo 1 A)	19,7 g	---	---
Poliglicerol hidroxiestearil éter fosforilado (del ejemplo 1 B)	---	21,3 g	---
Poliglicerol hidroxiestearil éter-estearato (del ejemplo 1 C)	---	---	19,7 g
Sulfato de cetearilo	1,6 g	---	1,6 g
Agua	59,1 g	59,1 g	59,1 g
Propilenglicol	6,25 g	6,25 g	6,25 g

50

Tabla 2: Composición de las mezclas de tensioactivos utilizadas a continuación.

	Tensioactivo 4	Tensioactivo 5	Tensioactivo 6
Poliglicerol hidroxiestearil éter (del ejemplo 2 A)	19,7 g	---	---
Poliglicerol hidroxiestearil éter fosforilado (del Ejemplo 2 B)	---	21,3 g	---
Poligliceril hidroxiestearil éter-succinato de potasio (del ejemplo 2 C)	---	---	21,3 g
Sulfato de cetearilo	1,6 g	---	---
Agua	59,1 g	59,1 g	59,1 g
Propilenglicol	6,25 g	6,25 g	6,25 g

Ejemplo 4:

Se dispusieron 150 g de la dispersión Impraniil® DLU en un vaso de precipitados de plástico de 500 ml y se agitaron durante 3 minutos a 800 rpm usando un agitador Dissolver de la empresa VMA Getzmann equipado con un disco de agitador Dissolver ($\varnothing = 6$ cm). Durante este tiempo, se añadió lentamente el tensioactivo usando una jeringa. Las composiciones exactas de las muestras se enumeran en las tablas 3 y 4.

Para espumar las mezclas, se aumentó después la velocidad de cizallamiento a 2000 rpm, asegurándose de que el disco del Dissolver estuviera siempre sumergido en la dispersión hasta tal punto que se formara un vórtice adecuado. A esta velocidad las mezclas se espumaron hasta un volumen de aproximadamente 425 ml. El tiempo de cizallamiento necesario para este fin también se indica en las tablas 3 y 4. Después se redujo la velocidad de cizallamiento a 1000 rpm; por medio de una jeringuilla se añadió Tego® Viscopplus 3030 y se volvió a cizallar durante 15 minutos. En esta etapa, el disco del Dissolver se sumergió tan profundamente en las mezclas que no se introdujo más aire en el sistema, pero todo el volumen seguía en movimiento.

Al final de este proceso de espumado se obtuvieron en todos los casos espumas finas y homogéneas. Se pudo observar que las espumas producidas con los tensioactivos 1 - 6 según la invención presentaban una mayor viscosidad a pesar de una menor concentración de espesante (véanse las tablas 3 y 4). Las espumas se aplicaron como recubrimiento sobre una película de poliéster siliconada usando un aplicador de película (tipo AB3220 de la empresa TQC) equipado con una rasqueta de caja (espesor de rasqueta = 800 μ m) y después se secaron durante 10 minutos a 60 °C y durante 5 minutos adicionales a 120 °C.

En comparación con la muestra 1, las muestras secas 2 - 7 según la invención se caracterizaron por un aspecto macroscópico más homogéneo y un tacto más aterciopelado. La evaluación de la estructura celular de las muestras secas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido. En la muestra de comparación 1 se encontró un tamaño de celda promedio de aproximadamente 120 μ m, mientras que las muestras 2 y 3 según la invención presentaban un tamaño de celda significativamente más fino de aproximadamente 55 μ m.

Tabla 3: Resumen de las espumas producidas en el ejemplo 4

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Impraniil® DLU	150 g	150 g	150 g	150 g
Stokal® STA	2,4 g			
Stokal® SR	1,8 g			
Tensioactivo 1		4 g		
Tensioactivo 2			4 g	
Tensioactivo 3				4 g
Tego® Viscopplus 3030	0,7 g	0,2 g	0,2 g	0,2 g
Duración del cizallamiento	3 min	4,5 min	4 min	3,5 min
Viscosidad de la espuma	14 Pa s	21 Pa s	18,5 Pa s	19 Pa s
Tamaño de celda de la espuma final	aprox. 120 μ m	aprox. 55 μ m	aprox. 55 μ m	aprox. 55 μ m

Tabla 4: Resumen de las espumas producidas en el ejemplo 4

	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7
Impranil® DLU	150 g	150 g	150 g
Tensioactivo 4	4 g		
Tensioactivo 5		4 g	
Tensioactivo 6			4 g
Tego® Viscopplus 3030	0,2 g	0,2 g	0,2 g
Duración del cizallamiento	4 min	4 min	4,5 min
Viscosidad de la espuma	17 Pa s	20,5 Pa s	19 Pa s
Tamaño de celda de la espuma final	aprox. 55 μ m	aprox. 55 μ m	aprox. 55 μ m

Ejemplo 5:

Las composiciones enumeradas en las tablas 3 y 4 se espumaron de manera análoga al procedimiento descrito en el ejemplo 4 y se aplicaron como recubrimiento sobre una película de poliéster siliconada usando una rasqueta de caja (espesor de rasqueta = 800 μ m). Esta vez, sin embargo, las muestras solo se secaron durante 5 min a 90 °C y durante 3 min a 120 °C. Se observó que la muestra de comparación 1 presentaba claramente defectos (grietas por secado) después del secado, mientras que las muestras 2 - 7 según la invención se pudieron secar sin defectos a pesar de las condiciones de secado más estrictas y abreviadas.

Adicionalmente, a partir de todas las muestras se produjo un revestimiento con un espesor de rasqueta de 2000 μ m. Este se secó durante 10 min a 60 °C, durante 10 min a 90 °C y durante 10 min a 120 °C. También en este caso las muestras 2 - 7, que contenían los tensioactivos según la invención, pudieron secarse sin defectos, mientras que la muestra de comparación mostró claras grietas por secado 1.

REIVINDICACIONES

1. Uso de polioléteres como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas para la producción de revestimientos poliméricos porosos, en el que los polioléteres se pueden obtener mediante la reacción de un poliol con al menos un haluro de alquilo o haluro de alquileo, al menos un alcohol primario o secundario o si no al menos un alquil- o alquencil-oxirano, tiirano o aziridina, o se pueden obtener mediante la reacción de alcoholes primarios o secundarios con glicidol, epiclorhidrina y/o carbonato de glicerol, en el que los polioles se seleccionan del grupo de los polioles C₃-C₈ y sus oligómeros.

2. Uso según la reivindicación 1, en el que los polioléteres se pueden obtener mediante la reacción de un poliol con al menos un haluro de alquilo.

3. Uso según la reivindicación 1 o 2, en el que los polioles son 1,3-propanodiol, propilenglicol, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, sorbitán, sorbitol, isosorbida, eritritol, treitol, pentaeritritol, arabitól, xilitol, ribitol, fucitol, manitol, galactitol, iditol, inositol, volemitol y glucosa, especialmente glicerol, y en el que los oligómeros de poliol preferidos son los oligómeros de polioles C₃-C₈ que tienen 1 - 20, preferentemente 2 - 10 y de forma particularmente preferida 2,5 - 8 unidades de repetición, siendo particularmente preferidos, a este respecto, diglicerol, triglicerol, tetraglicerol, pentaglicerol, dieritritol, trieritritol, tetraeritritol, di(trimetilolpropano), tri(trimetilolpropano) y di- y oligosacáridos, especialmente sorbitán y oligo- y/o poliglicerol.

4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el haluro de alquilo corresponde a la fórmula general R-X en la que X es un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro, y en la que R es un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 4 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 22 y de forma particularmente preferida de 10 a 18 átomos de carbono, y en el que los haluros de alquilo preferidos se seleccionan de entre 1-clorohexadecano, 1-clorooctadecano, 2-clorohexadecano, 2-clorooctadecano, 1-bromohexadecano, 1-bromooctadecano, 2-bromohexadecano, 2-bromooctadecano, 1-yodohexadecano, 1-yodooctadecano, 2-yodohexadecano y/o 2-yodooctadecano, siendo particularmente preferidas las mezclas de al menos dos cloruros de alquilo.

5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el epóxido de alquilo corresponde a la fórmula general 1:



Fórmula 1

en la que los R' son, independientemente, restos hidrocarburo alifáticos monovalentes, saturados o insaturados, idénticos o diferentes, que tienen de 2 a 38 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 20, de forma particularmente preferida de 8 a 18 átomos de carbono, o H, con la condición de que al menos uno de los restos sea un resto hidrocarburo, siendo particularmente preferidos, a este respecto, los epóxidos de alquilo en los que exactamente uno de los restos es un resto hidrocarburo, y siendo especialmente preferidos los epóxidos que se derivan de alfa-olefinas C₆-C₂₄.

6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los polioléteres utilizados comprenden aquellos que se seleccionan del grupo de los éteres de sorbitán y/o de poliglicerol, preferentemente éteres de poliglicerol, preferentemente aquellos éteres de poliglicerol que corresponden a la fórmula general 2:



Fórmula 2

en la que

$$M = [C_3H_5(OR'')_{2O_{1/2}}]$$

$$D = [C_3H_5(OR'')_{1O_{2/2}}]$$

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

a = 1 a 10, preferentemente 2 a 3, de forma especialmente preferida 2,

b = 0 a 10, preferentemente 0 a 5, de forma especialmente preferida 1 a 4,

c = 0 a 3, preferentemente 0,

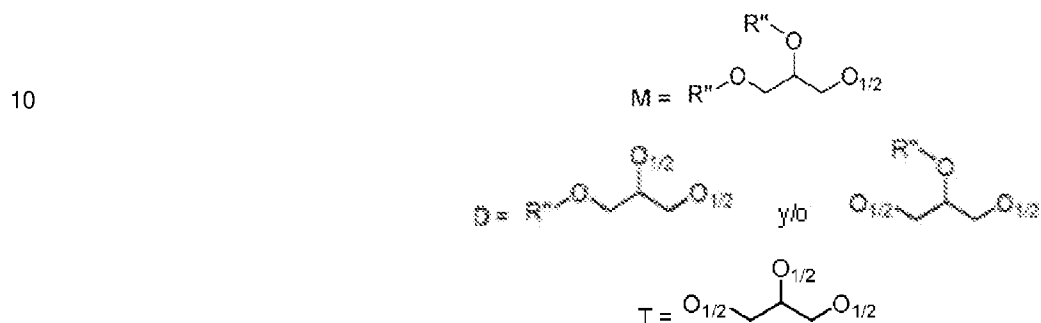
en la que los restos R'' son independientemente restos hidrocarburo alifáticos monovalentes, saturados o insaturados, idénticos o diferentes, que tienen de 2 a 38 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 20, de forma particularmente preferida de 8 a 18 átomos de carbono, o H, con la condición de que al menos uno de los restos R''

sea un resto hidrocarburo,

y/o corresponden a la fórmula general 3:

5 $M_x D_y T_z$ Fórmula 3

en la que



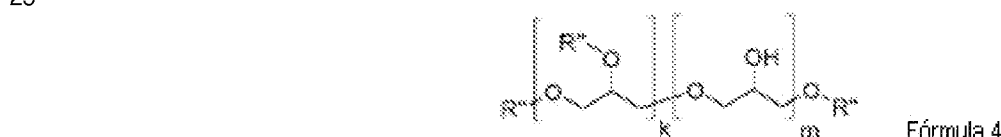
$x = 1$ a 10, preferentemente 2 a 3, de forma especialmente preferida 2,

$y = 0$ a 10, preferentemente 0 a 5, de forma especialmente preferida 1 a 4,

$z = 0$ a 3, preferentemente 0 a 2, de forma especialmente preferida 0,

con la condición de que al menos un resto R'' no sea hidrógeno, siendo R'' tal como se ha definido anteriormente,

y/o corresponden a la fórmula general 4:



en la que

$k = 1$ a 10, preferentemente 2 a 3, de forma especialmente preferida 2,

$m = 0$ a 10, preferentemente 0 a 5, de forma especialmente preferida 1 a 3,

con la condición de que al menos uno de los restos R'' no sea hidrógeno, siendo R'' tal como se ha definido anteriormente, y que la suma $k + m$ sea superior a cero y los fragmentos con los índices k y m estén distribuidos estadísticamente.

7. Uso según la reivindicación 6, caracterizado por que los polioléteres de fórmula 2, 3 y/o 4 están fosforilados, en particular portan como resto R'' al menos un resto $(R''')_2P(O)$, en el que los restos R''' son independientemente cationes, preferentemente Na^+ , K^+ o NH_4^+ , o iones amonio de mono-, di- y trialkilaminas, pudiendo ser también restos alquilo funcionalizados tales como, por ejemplo, en el caso de amidoaminas, de mono-, di- y trialkanolaminas, de mono-, di- y triaminoalkilaminas o H o $R'''-O-$, en el que R''' es un resto hidrocarburo alifático monovalente, saturado o insaturado, que tiene de 3 a 39 átomos de carbono, preferentemente de 7 a 22, de forma particularmente preferida de 9 a 18 átomos de carbono, o un resto poliol.

8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que los polioléteres se utilizan en mezcla con al menos un cotensioactivo iónico, preferentemente aniónico, como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas, siendo los cotensioactivos iónicos preferidos las sales de amonio y metales alcalinos de ácidos grasos, alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilsulfonatos, alquilsulfosuccinatos, alquilsulfosuccinamatos y alquilsarcosinatos, siendo particularmente preferidos los alquilsulfatos con 12 - 20 átomos de carbono, más preferidos con 14 - 18 átomos de carbono, aún más preferidos con más de 16-18 átomos de carbono, con la condición de que la proporción de cotensioactivo iónico con respecto a la cantidad total de polioléter más cotensioactivo se encuentre de forma preferida en el intervalo del 0,1 - 50% en peso, preferentemente en el intervalo del 0,2 - 40% en peso, de forma más preferida en el intervalo del 0,5 - 30% en peso, de forma aún más preferida en el intervalo del 1 - 25% en peso.

- 5 9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que las dispersiones poliméricas acuosas se seleccionan del grupo de dispersiones de poliestireno, dispersiones de polibutadieno, dispersiones de poli(met)acrilato, dispersiones de éster de polivinilo y dispersiones de poliuretano acuosas, especialmente dispersiones de poliuretano, en el que la proporción de sólidos de estas dispersiones se encuentra preferentemente en el intervalo del 20 - 70% en peso, de forma más preferida en el intervalo del 25 - 65% en peso.
- 10 10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la concentración de uso de los polioléteres en la dispersión polimérica acuosa se encuentra en el intervalo del 0,2 - 10% en peso, de forma particularmente preferida del 0,4 - 7,5% en peso, especialmente del 0,5 - 5% en peso, con respecto al peso total de la dispersión.
- 15 11. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que los polioléteres sirven como coadyuvantes de espumado o, respectivamente, estabilizadores de espuma para el espumado de las dispersiones poliméricas acuosas, y como coadyuvante de secado, aditivo nivelador, humectante y/o aditivo de reología.
- 20 12. Procedimiento de producción de un revestimiento polimérico poroso, preferentemente un revestimiento de poliuretano poroso, utilizando polioléteres como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas, que comprende las etapas siguientes
- 25 a) proporcionar una mezcla que contiene una dispersión polimérica acuosa, al menos un polioléter según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende preferentemente éteres de sorbitán y/o de poliglicerol, así como dado el caso, otros aditivos,
- b) espumar la mezcla para obtener una espuma de celdas finas, preferentemente homogénea,
- 30 c) añadir opcionalmente al menos un espesante para ajustar la viscosidad deseada de la espuma húmeda,
- d) aplicar un revestimiento de la dispersión polimérica espumada a un soporte adecuado,
- e) secar el revestimiento.
- 35 13. Revestimiento polimérico poroso, preferentemente revestimiento de poliuretano poroso, que puede obtenerse mediante el uso de polioléteres, que comprenden preferentemente éteres de sorbitán y/o de poliglicerol, como aditivos en dispersiones poliméricas acuosas en la producción de tales revestimientos poliméricos, que puede obtenerse mediante un procedimiento según la reivindicación 12, con la condición de que el revestimiento polimérico poroso preferentemente presente un tamaño de celda promedio inferior a 150 μm , preferentemente inferior a 120 μm , de forma especialmente preferida inferior a 100 μm , de forma muy particularmente preferida inferior a 75 μm , en el que el tamaño de celda se determina mediante el procedimiento indicado en la descripción.