(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 358 404**

(51) Int. Cl.:
C09D 5/04 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C07C 273/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **04740876**
(96) Fecha de presentación : **08.07.2004**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1641887**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

(54) Título: **Derivados de metilamina sustituida con carbono y su uso como agente de control de la reología.**

(30) Prioridad: **08.07.2003 EP 03077152**
18.12.2003 US 530240 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.05.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.05.2011

(73) Titular/es: **NUPLEX RESINS B.V.**
Synthesebaan 1
4612 RB Bergen op Zoom, NL

(72) Inventor/es:
Brinkhuis, Richard, Hendrikus, Gerrit y
Venderbosch, Rudolf, Anthonius, Maria

(74) Agente: **Amat Rodríguez, Pablo**

ES 2 358 404 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

La invención se refiere al uso como agente de control del corrimiento (SCA) en composiciones de recubrimiento de agentes de control de la reología que pueden obtenerse haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con una o más (mono)aminas ópticamente activa o haciendo reaccionar una o más poliaminas con uno o más (mono)isocianatos ópticamente activos. La invención se refiere también a agentes de control de la reología específicos que pueden obtenerse de este modo. Además, la invención se refiere al uso de estos agentes de control de la reología específicos en diversas aplicaciones.

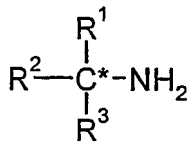
El uso de SCA en composiciones de recubrimiento es muy conocido. Por ejemplo, el documento US 4.311.622 da a conocer composiciones tixotrópicas de recubrimiento preparadas a partir de un aglutinante y un agente de control del corrimiento que es el producto de reacción de un diisocianato y una monoamina o hidroximonoamina. De manera similar, el documento EP-A-0 261 863 da a conocer agentes de control de la fluidez para pinturas que proporcionan propiedades tixotrópicas a una película de recubrimiento cuando se aplica a la pintura y apenas produce corrimiento en la formación de películas de recubrimiento gruesas.

Sin embargo, el rendimiento de los agentes de control de la reología convencionales no es siempre suficiente y pueden ser necesarias cantidades bastante altas para obtener las propiedades reológicas deseadas, particularmente alta viscosidad a baja cizalladura. Por consiguiente, existe una necesidad de agentes de control de la reología con un rendimiento mejorado de modo que pueda reducirse la cantidad que ha de usarse, pueda aumentarse la viscosidad, particularmente a baja cizalladura, pueda mejorarse la tasa de formación de la viscosidad, y/o su respuesta a tensiones de cizalladura o al nivel de dilución, para proporcionar un buen control del corrimiento y una buena nivelación en las condiciones de aplicación. Además, existe una necesidad de agentes de control del corrimiento que proporcionen recubrimientos libres de color y completamente claros y transparentes claros en diversos tipos de formulaciones de recubrimiento, especialmente para sistemas de curado de poliol-isocianato preferidos y recubrimientos de curado por radiación a base de resinas funcionales de acriloílo, y otros sistemas de recubrimiento que no son a base de formaldehído. También es necesario que estos agentes de control del corrimiento sean útiles en composiciones de recubrimiento preferidas que curan a temperaturas por debajo de 100ºC.

Sorprendentemente, se encontró que una clase específica de compuestos de urea puede suministrar el rendimiento reológico y óptico que es necesario.

La invención se refiere al uso como SCA en composiciones de recubrimiento de un agente de control de la reología que puede obtenerse haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con una o más monoaminas o haciendo reaccionar una o más poliaminas con uno o más monoisocianatos para formar un compuesto de poli-urea, en el que al menos uno de la mono- o poliamina o el mono- o poliisocianato es ópticamente activo, no como mezcla racémica, teniendo un átomo de carbono quiral adyacente a un grupo amina o isocianato, con la condición de que la amina no es un aminoácido ópticamente activo y no es un éster de aminoácido ópticamente activo o su derivado de isocianato.

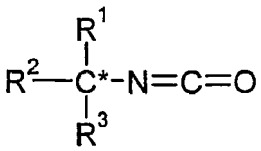
Según una primera realización preferida de la invención, la presente invención se refiere al uso como SCA en composiciones de recubrimiento de un agente de control de la reología que puede obtenerse haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con una o más metilaminas sustituidas con carbono ópticamente activo de fórmula (I)



,

no como mezcla racémica, en la que cada uno de R^1, R^2 y R^3 se seleccionan independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado o grupo que contiene heteroátomo, incluyendo fenilo o naftilo sustituido o no sustituido, mediante lo cual cada uno de R^1, R^2 y R^3 es diferente de manera que el átomo de carbono es un centro quiral, con la condición de que la amina no es un aminoácido ópticamente activo y no es un éster de aminoácido ópticamente activo.

Una segunda realización de la invención se refiere al uso como SCA en una composición de recubrimiento de un agente de control de la reología que puede obtenerse haciendo reaccionar una o más poliaminas con uno o más monoisocianatos ópticamente activos de fórmula (II)



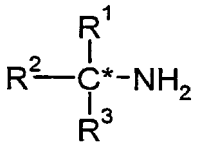
,

no como mezcla racémica, en la que cada uno de R^1, R^2 y R^3 se seleccionan independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado o un grupo que contiene heteroátomo, incluyendo fenilo o naftilo sustituido o no sustituido, mediante lo cual cada uno de R^1, R^2 y R^3 es diferente de manera que el átomo de carbono es un centro quiral, con la condición de que el agente de modificación de la reología resultante no se basa en el monoisocianato derivado del grupo amino de un aminoácido o éster de aminoácido.

SCA particularmente preferidos según la primera o segunda realización de la invención se obtienen si se hacen reaccionar una o más aminas ópticamente activas con uno o más poliisocianatos seleccionados del grupo que consiste en poliisocianatos alifáticos lineales sustituidos o no sustituidos con un número par de átomos de carbono en la cadena entre dos grupos isocianato (así como sus derivados diméricos como uretdionas, y los correspondientes biurets o isocianatos triméricos), poliisocianatos de arilo, aralquilo y ciclohexileno sustituidos o no sustituidos (como en la primera realización), y si se hacen reaccionar uno o más isocianatos ópticamente activos con una o más poliaminas seleccionadas del grupo que consiste en poliaminas alifáticas lineales sustituidas o no sustituidas con un número par de átomos de carbono en la cadena entre dos grupos amino y aril-, aralquil- y ciclohexilen-poliaminas sustituidas o no sustituidas (como en la segunda realización).

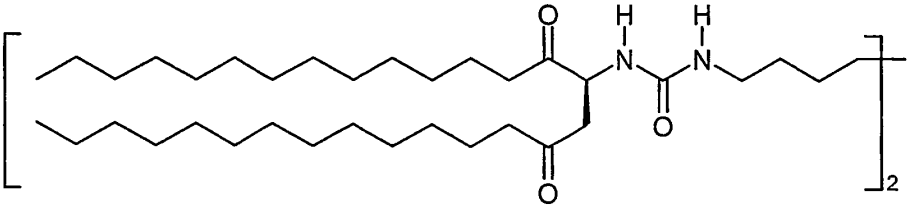
Por consiguiente, en una tercera realización la presente invención se refiere además a derivados de poliurea que pueden obtenerse:

- haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos seleccionados del grupo que consiste en poliisocianatos alifáticos lineales sustituidos o no sustituidos con un número par de átomos de carbono en la cadena entre dos grupos isocianato o sus derivados de dímero o trímero (análogos de biuret, isocianato y uretdiona), y poliisocianatos de arileno, aralquileno y ciclohexileno sustituidos o no sustituidos, con una o más metilaminas sustituidas con carbono ópticamente activo de fórmula (I)



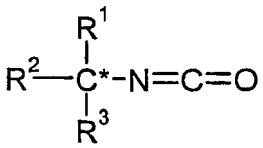
,

no como mezcla racémica, en la que cada uno de R^1, R^2 y R^3 se seleccionan independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado o grupo que contiene heteroátomo, incluyendo fenilo o naftilo sustituido o no sustituido, mediante lo cual cada uno de R^1, R^2 y R^3 es diferente de manera que el átomo de carbono es un centro quiral, con la condición de que la amina no es un aminoácido ópticamente activo y no es un éster de aminoácido ópticamente activo y con la condición adicional de que el agente de modificación de la reología resultante no es un compuesto de fórmula (III),



que se describe por L.A. Estroff y A.D. Hamilton en Angew. Chem. Int. Ed. 2000, vol. 39, n.º 19, págs. 3447-3450 y a derivados de poliurea que pueden obtenerse:

- haciendo reaccionar una o más poliaminas seleccionadas del grupo que consiste en poliaminas alifáticas lineales sustituidas o no sustituidas con un número par de átomos de carbono en la cadena entre dos grupos amino y arilen-, aralquilen- y ciclohexilen-poliaminas sustituidas o no sustituidas, con uno o más monoisocianatos ópticamente activos de fórmula (II)



,

no como mezcla racémica, en la que cada uno de R^1, R^2 y R^3 se seleccionan independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, incluyendo fenilo o naftilo sustituido o no sustituido, mediante lo cual cada uno de R^1, R^2 y R^3 es diferente de manera que el átomo de carbono es un centro quiral, con la condición de que el agente de modificación de la reología resultante no se basa en un

monoisocianato derivado del grupo amino de un aminoácido ópticamente activo o éster de aminoácido ópticamente activo, y con la condición adicional de que el derivado de poliurea resultantes no es un compuesto de fórmula (III).

Además, se descubrió que los derivados de poliurea de la tercera realización son adecuados en general para su uso como agente de control de la reología en diversas aplicaciones, tal como se describirá en más detalle a continuación. Por consiguiente, en una cuarta realización, esta invención se refiere al uso de derivados de poliurea de la tercera realización como agente de control de la reología.

Una quinta realización se refiere al uso de un producto de reacción de una poliamina ópticamente activa que se hace reaccionar con un isocianato como SCA en una aplicación de recubrimiento.

Opcionalmente, pequeñas cantidades de uno o más compuestos adicionales, que pueden influir en las propiedades de cristalización del producto final, pueden estar presentes durante la reacción para preparar un agente de control de la reología para su uso como SCA en la primera, segunda o quinta realización o durante la reacción para preparar un derivado de poliurea de la tercera realización. Ejemplos de tales compuestos adicionales son aminas y/o isocianatos (mono-o polifuncionales) reactivos que difieren del compuesto de amina y/o isocianato principal en el SCA.

El uso del prefijo “poli” para poliisocianatos y poliaminas indica que al menos dos de las funcionalidades mencionadas están presentes en el respectivo compuesto “poli”. Se indica que cuando se prepara un producto de poliurea, es decir, el producto de reacción de aminas con un poliisocianato o el producto de reacción de isocianatos con un poliamina, se prefiere preparar un producto de diurea o producto de triurea.

En una realización preferida de la invención en la que se preparan productos de poliurea, es posible preparar productos de poliurea con la fórmula general X-[urea-centro quiral]$_n$, siendo X el grupo de unión de la molécula y siendo n el número de restos [urea-centro quiral] (n es 2 o más), o, [resto urea]-[centro quiral]-[resto urea] (por ejemplo tal como se obtiene mediante la reacción de dos monoisocianatos con una diamina ópticamente activa como en la quinta realización). Se prefiere preparar un producto de diurea de fórmula general X-[urea-centro quiral]$_n$, preferiblemente en la que n es 2-5, más preferiblemente en la que n es 2 ó 3, lo más preferiblemente en la que n es 2.

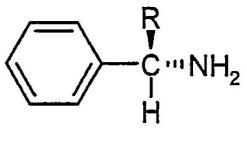
Se indica también que aunque en cualquiera de las cinco realizaciones se usa al menos una amina o un isocianato ópticamente activos, el producto de reacción final que se obtiene no es necesariamente ópticamente activo. El producto final puede estar en forma d, l, y/o meso.

También se indica que, a continuación en el presente documento, la expresión general “agente de modificación de la reología” se usa para indicar cualquier agente de control de la reología usado como SCA según la primera o segunda, o quinta realización de esta invención y para indicar cualquier derivado de poliurea según la tercera realización de esta invención.

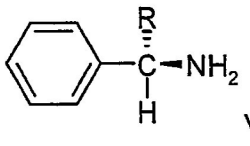
En el caso de que R^1, R^2 y/o R^3 sea un hidrocarbilo tal como se definió anteriormente para la primera, segunda y tercera realización, preferiblemente se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y alquenilo C_1-C_{25} lineal, cíclico o ramificado, sustituido o no sustituido, que opcionalmente contiene heteroátomo, cumpliendo las condiciones mencionadas anteriormente.

En una realización preferida, uno de R^1, R^2 y R^3 es hidrógeno y los otros dos se seleccionan independientemente de uno de los grupos C_1-C_{25} indicados anteriormente. Opcionalmente, dos de R^1, R^2 y R^3 pueden tomarse junto con el átomo de carbono al que están unidos y formar un anillo sustituido o no sustituido que contiene de 4 a 8 átomos de carbono. Si están presentes, los sustituyentes en R^1, R^2 y/o R^3 se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo, alcoxilo, hidroxilo, amina (preferiblemente no primaria), ácido fosfónico, éster fosfónico, ceto, cetimina, uretano, alofanato, amida y urea, lo más preferiblemente los sustituyentes se seleccionan de grupos alquilo o alcoxilo. Si uno o más de R^1, R^2 y R^3 es un grupo C_1-C_{25} que contiene heteroátomo, está preferiblemente en forma de unidad de éter.

En una realización preferida, el agente de modificación de la reología según la invención se obtiene haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con una o más bencilaminas ópticamente activas substituidas seleccionadas de compuestos de fórmulas



IV) y

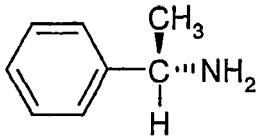


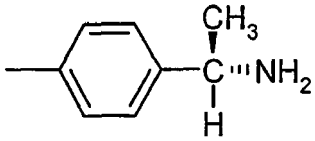
V),

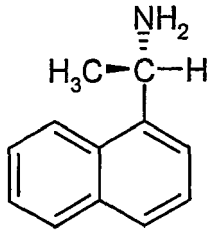
en las que R es un hidrocarbilo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado. Si están presentes, los sustituyentes en R se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en grupos hidroxilo, amina, ácido carboxílico, ácido fosfónico, ceto, cetimina, amina, éter, uretano, alofanato, urea e isocianurato. Preferiblemente, R se selecciona del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y alquenilo C_1-C_{25} saturado o insaturado, sustituido o no

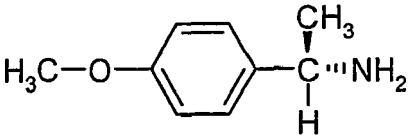
sustituido, lineal o ramificado. Más preferiblemente, R es un alquilo C_1-C_{25} lineal o ramificado. Incluso más preferiblemente R es alquilo C_1-C_5 lineal o ramificado. Lo más preferiblemente R es un grupo metilo o etilo.

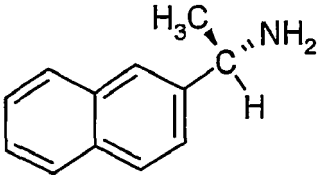
En otra realización preferida el agente de modificación de la reología según la invención se obtiene haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con una o más aminas ópticamente activas (dominando el enantiómero o bien R o bien S) seleccionadas del grupo que consiste en compuestos de fórmulas:

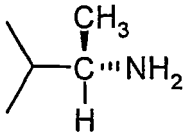

,

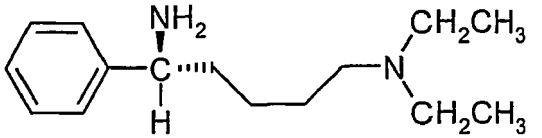

,

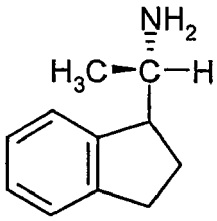

,

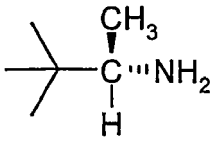

,

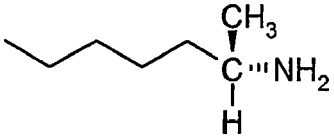

,

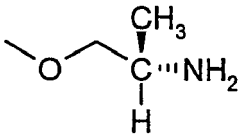

,

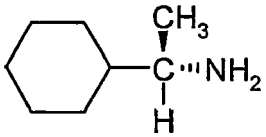

,

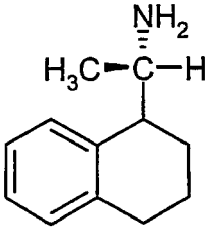

,

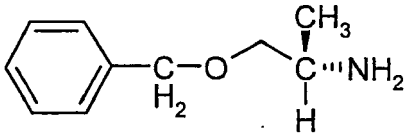

,

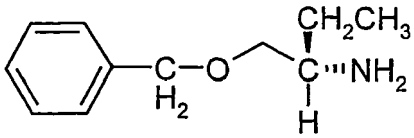


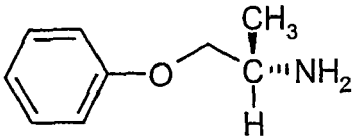


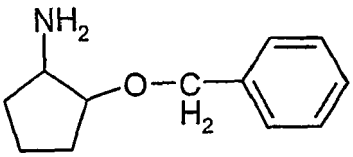


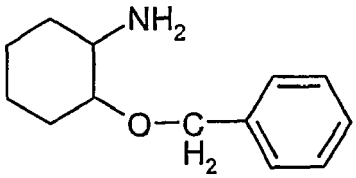


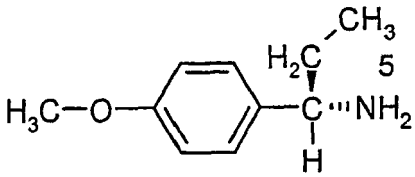


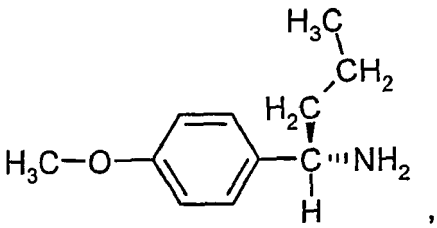












y

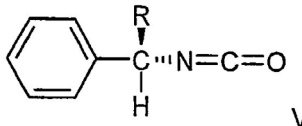
(S/R)-2-amino-hexano y (S/R)-1-fenilpropilamina.

Depende del uso particular del agente de modificación de la reología de esta invención, es decir, como agente SCA en composiciones de recubrimiento o, más generalmente, como agente de control de la reología en diversas aplicaciones tal como se especificará a continuación, qué poliisocianatos adecuados para la preparación del agente de modificación de la reología pueden usarse. Los poliisocianatos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en poliisocianatos de aralquileno y arileno alifáticos, cicloalifáticos, más preferiblemente del grupo que consiste en poliisocianatos alifáticos lineales sustituidos o no sustituidos con un número par de átomos de carbono en la cadena

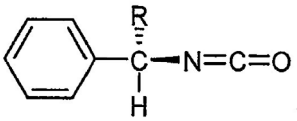
entre dos grupos isocianato (y sus isocianuratos, biurets, uretdionas) y poliisocianatos de arileno, aralquileno y ciclohexileno sustituidos o no sustituidos. El poliisocianato contiene habitualmente de 2 a 40, y preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono. El poliisocianato contiene preferiblemente como máximo cuatro grupos isocianato, más preferiblemente como máximo tres grupos isocianato y lo más preferiblemente dos grupos isocianato. Se prefiere incluso más usar un diisocianato de ciclohexileno o alifático simétrico. Ejemplos adecuados de diisocianatos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI), diisocianato de □,□'-dipropil éter, diisocianato de tiodipropilo, 1,4-diisocianato de trans-ciclohexilo, 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano, 1,5-dimetil-(2,4-□-diisocianatometil)benceno, 1,5-dimetil(2,4-□-diisocianatoetil)benceno, 1,3,5-trimetil(2,4-□-diisocianatometil)benceno, 1,3,5-trietil(2,4-□-diisocianatometil)benceno, diisocianato de meta-xilileno, diisocianato de para-xilileno, 4,4'-diisocianato de diciclohexil-dimetilmetano, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, y 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI). Poliisocianatos adecuados adicionales se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en poliisocianatos a base de HMDI, incluyendo derivados condensados de HMDI, tales como, uretdionas, biurets, isocianuratos (trímeros) y trímero asimétrico, etc., muchos de los cuales se comercializan como Desmodur® N y Tofonate® HDB y Tolonate® HDT, y poliisocianatos conocidos como "MDI polimérico". MDI polimérico es normalmente una mezcla de MDI puro y oligómeros de MDI. Poliisocianatos particularmente preferidos se seleccionan del grupo que consiste en HMDI, su trímero de isocianurato, su biuret, trans-1,4-diisocianato de ciclohexilo, meta-diisocianato de xilileno y diisocianato de tolueno. Lo más preferiblemente, se selecciona HMDI.

Tal como entenderá el experto en la técnica, pueden usarse también poliisocianatos convencionalmente bloqueados que generan dos o más isocianatos *in situ*, siempre que el agente de bloqueo, tras separarse, no impida la formación del agente de modificación de la reología según la invención. A lo largo de este documento el término "poliisocianato" se usa para denominar todos los poliisocianatos y compuestos que generan poliisocianato.

Se indica que según todavía otra realización preferida de la invención, se obtiene agente de modificación de la reología haciendo reaccionar una o más poliaminas con uno o más isocianatos ópticamente activos seleccionados de compuestos de fórmulas



VI) y



VII),

en las que R es un hidrocarbilo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado. Preferiblemente R se selecciona del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y alquenilo C_1-C_{25} saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado. Más preferiblemente R se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{25} lineal o ramificado. Incluso más preferiblemente R se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1-C_5 lineal o ramificado. Lo más preferiblemente R es un grupo metilo o etilo.

De nuevo, depende del uso particular del agente de modificación de la reología de esta invención, es decir como agente SCA en composiciones de recubrimiento o, más generalmente, como agente de control de la reología en diversas aplicaciones tal como se especificará a continuación, qué poliaminas adecuadas para la preparación del agente de modificación de la reología pueden usarse. Las poliaminas se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en aralquilen- y arilen-poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, más preferiblemente del grupo que consiste en poliaminas alifáticas lineales sustituidas o no sustituidas con un número par de átomos de carbono en la cadena entre dos grupos amino, aralquilen- y ciclohexilen-poliaminas. La poliamina contiene habitualmente hasta 40, y preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono. La poliamina preferiblemente contiene como máximo cuatro grupos amino primario, más preferiblemente como máximo tres grupos amino primario y lo más preferiblemente dos grupos amino primario. A continuación en el presente documento, un compuesto que tiene dos grupos amino primario se denomina "amina diprimaria". Se prefiere usar una amina diprimaria de ciclohexileno o alifática simétrica. Ejemplos adecuados de aminas diprimarias se seleccionan del grupo que consiste en hidrazina, etilen-1,2-diamina, tetrametilen-1,4-diamina, hexametilen-1,6-diamina, diamina de □,□'-dipropil éter, tiodipropildiamina, trans-ciclohexilen-1,4-diamina y diciclohexilmetano-4,4'-diamina. Se indica que para algunas aplicaciones, el uso de aminas aromáticas es menos preferido, puesto que las aminas aromáticas dan como resultado con frecuencia una decoloración del producto final. La expresión "amina aromática" se usa para indicar que hay al menos un grupo amino unido al resto aromático. La amina diprimaria más preferida es hexametilen-1,6-diamina.

Se indica que también es posible hacer reaccionar una o más (poli)aminas ópticamente activas con uno o más (poli)isocianatos ópticamente activos. Sin embargo, por motivos económicos, un procedimiento de este tipo y los agentes de modificación de la reología resultantes son menos preferidos.

En la reacción entre el isocianato y la amina para la preparación del agente de modificación de la reología se prefiere que o bien el isocianato o bien la amina se use en exceso en lugar de usar cantidades estequiométricas. Por ejemplo, la razón del número de grupos amino de la amina con respecto al número de grupos isocianato (generados) puede estar en el intervalo de 0,7 a 1,5. Preferiblemente, la razón es de aproximadamente 0,9 a 1,1.

Ha de entenderse que puede usarse cualquier mezcla enantiomérica no racémica de aminas quirales para preparar un agente de modificación de la reología según la invención o puede usarse cualquier mezcla de isocianato quiral para preparar un agente de modificación de la reología según la invención, siempre que al menos una de estas mezclas contenga amina o isocianato ópticamente activos según la invención. En esta descripción la expresión "exceso enantiomérico", a continuación en el presente documento también denominada "ee", se usa para indicar el exceso de un enantiómero con respecto al material racémico en una muestra que comprende ambos enantiómeros del compuesto quiral. El exceso enantiomérico se expresa como un porcentaje: una muestra racémica, es decir una mezcla 50:50 de ambos enantiómeros, tiene un ee del 0% y una muestra enantioméricamente pura tiene un ee del 100%. Se indica que aunque no debe utilizarse una razón 50:50 de dos enantiómeros, los resultados óptimos pueden obtenerse perfectamente cuando la razón de los dos enantiómeros no es 100:0. En otras palabras, el ee de la mezcla enantiomérica no debe ser del 0%. El ee es preferiblemente al menos del 10% (como en la razón 55:45), más preferiblemente al menos del 20% (como en la razón 60:40), incluso más preferiblemente al menos del 40% (como en la razón 70:30), y lo más preferiblemente al menos del 50% (como en la razón 75:25).

En una realización de la invención se utiliza preferiblemente una mezcla de enantiómeros con un ee de al menos el 55%, lo más preferiblemente al menos el 75%, puesto que en esta realización el uso de un exceso enantiomérico significativo de sólo un enantiómero, es decir un ee de al menos el 55%, da como resultado un agente de modificación de la reología que proporciona un agente de control de la reología con propiedades de control de la reología mejoradas.

La reacción entre el isocianato y la amina puede llevarse a cabo de cualquier manera elegida arbitrariamente combinando los componentes de reacción, opcionalmente a temperatura elevada, tal como será evidente para un experto en la técnica. Se prefiere que la reacción se lleve a cabo en una atmósfera de un gas inerte a temperaturas en el intervalo de 0ºC a 150ºC, más particularmente en el intervalo de 20ºC a 80ºC. Aunque en general los componentes de reacción se combinan de cualquier manera elegida arbitrariamente, preferiblemente el isocianato se añade a la amina, lo que puede hacerse en varias etapas, si se desea. Opcionalmente, la reacción puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente inerte, tal como, por ejemplo, acetona, metil isobutil cetona, N-metil-pirrolidona, benceno, tolueno, xileno, o un hidrocarburo alifático tal como éter de petróleo, alcoholes, y agua, o mezclas de los mismos. En este caso el término "inerte" indica que el disolvente no interfiere en el proceso de formación de poliurea, lo que significa que la cantidad de poliurea formada cuando el disolvente está presente es al menos el 80% de la cantidad producida cuando no está presente ningún disolvente.

La preparación del agente de modificación de la reología puede llevarse a cabo también opcionalmente en presencia de un aglutinante. Esto es posible mezclando una mezcla del aglutinante y el isocianato con la amina o mezclando los isocianatos con una mezcla del aglutinante y la amina, o mezclando dos mezclas de aglutinante con amina y NCO, respectivamente. Resultará obvio que si el aglutinante es altamente reactivo o bien con la amina o bien con el isocianato, el aglutinante y ese compuesto sensible particular no pueden mezclarse previamente. La expresión "altamente reactivo" quiere decir en este caso que más del 30% de la amina o el isocianato sensible reacciona con el aglutinante antes de que se mezclen la amina y el isocianato con el fin de preparar el agente de modificación de la reología. La operación de mezclado puede llevarse a cabo de cualquier manera conveniente, agitándose enérgicamente los reactivos. Puede añadirse la amina al isocianato o puede añadirse el isocianato a la amina, lo que sea más conveniente. En el caso de que se use un aglutinante y o bien la amina o bien el isocianato sea altamente reactivo con el aglutinante, entonces el compuesto que es el más reactivo con el aglutinante se añade preferiblemente a la mezcla del aglutinante con el compuesto que es menos reactivo con el aglutinante.

En una realización de la invención, el agente de modificación de la reología se produce en el aglutinante o componente de curado de la composición de recubrimiento final en una concentración tan baja, preferiblemente del 0,1-8%, que la dispersión del aglutinante puede manejarse aún como un fluido y puede usarse posteriormente en la composición de recubrimiento, opcionalmente usando aglutinante, componente de curado y/u otros aditivos (convencionales) adicionales. Cuando el agente de modificación de la reología se produce en el aglutinante se prepara preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20-80ºC, con agitación adecuada.

En otra realización para la preparación del agente de modificación de la reología, el aglutinante se mezcla con cantidades del isocianato y la amina tales que tras concluir la reacción se obtiene una mezcla como material de tipo sólido, que puede usarse como mezcla madre de agente de modificación de la reología, que consiste en 5-99, preferiblemente 6-50, más preferiblemente 7-25, partes en peso del agente de modificación de la reología con respecto a 95-1, preferiblemente 94-50, más preferiblemente 93-75, partes en peso del aglutinante. Opcionalmente pueden estar presentes diluyentes o adyuvantes adicionales. Los aglutinantes en la composición de recubrimiento final y en la mezcla madre de los agentes de modificación de la reología pueden ser de igual o diferente composición. Los concentrados preferidos se preparan de manera adecuada en una atmósfera de gas inerte a una temperatura en el intervalo de 20-80ºC, añadiéndose en primer lugar la amina a un material aglutinante y, tras haberse homogeneizado la mezcla, añadiéndose lentamente el isocianato a la mezcla, con agitación.

Aunque menos deseable, pueden prepararse también composiciones de aglutinante o curado que comprenden el agente de modificación de la reología preparando dichos compuestos de curado o aglutinantes en presencia de dicho agente de modificación de la reología o preparando el compuesto de curado o aglutinante así como el agente de modificación de la reología al mismo tiempo. El experto no tendrá ningún problema para combinar el agente de modificación de la reología, o materiales de partida para un agente de modificación de la reología, con los materiales de

partida para el compuesto de curado o aglutinante con posterior reacción para formar las composiciones de curado o de aglutinante que contienen agente de modificación de la reología.

Si el agente de modificación de la reología no se prepara en el compuesto de curado o aglutinante, puede mezclarse, preferiblemente como disolución concentrada, con uno o más de los componentes de la composición de recubrimiento, preferiblemente el aglutinante o cualquier otro componente líquido, como resultado de lo cual se obtiene una dispersión fina. Las mezclas de la realización preferida forman preferiblemente una dispersión del agente de modificación de la reología en el componente líquido, tal como el aglutinante, que puede ser a base de disolvente o a base de agua. Cuando se usan para formular composiciones de recubrimiento, la composición de recubrimiento resultante muestra una reología mejorada, en el presente documento denominada tixotrópica, puede tener un aspecto opaco, opalescente o incluso transparente, dependiendo del tamaño y del índice de refracción de las partículas dispersadas en el agente de modificación de la reología.

Tal como se mencionó anteriormente, la presente invención se refiere también al uso de derivados de poliurea de la tercera realización como agente de control de la reología en diversas aplicaciones. Por ejemplo, pueden usarse agentes de control de la reología en:

- adhesivos,
- tintas de impresión, por ejemplo en aplicaciones de serigrafía o antivaho,
- detergentes y aplicaciones de limpieza,
- industrias del papel y del cartón,
- aplicaciones textiles, de cuero y de alfombras,
- compuestos para la construcción,
- composiciones de pigmento,
- minería,
- cosméticos, y/o
- composiciones de recubrimiento.

En una realización particularmente preferida se usan los derivados de poliurea de la tercera realización como SCA en composiciones de recubrimiento.

Opcionalmente, pueden estar presentes aditivos convencionales en cualquiera de las composiciones de recubrimiento de la presente invención, tales como aditivos de dispersión y/o disolventes, dispersantes de pigmentos, colorantes, pigmentos, aditivos de curado por UV, aditivos de flujo, otros aditivos de control de la reología, disolventes y aceleradores para la reacción de curado, por ejemplo compuestos ácidos tales como ácido p-toluenosulfónico o productos bloqueados de los mismos. Las composiciones de recubrimiento pueden comprender otros agentes de control de la reología convencionales que pueden ser a base de disolvente o a base de agua.

Las composiciones de recubrimiento tixotrópicas pueden aplicarse a un sustrato de cualquier manera deseada, por ejemplo mediante aplicación con rodillo, pulverización neumática o electrostática, cepillado, rociado, colada, inmersión.

El grado en el que se cambia la reología de las composiciones en las que se usan los presente agentes de control de la reología depende, entre otras cosas, de la proporción de agente de modificación de la reología y la naturaleza del agente de modificación de la reología y los componentes de la composición. Como regla, el grado deseado de tixotropía puede obtenerse empleando el agente de modificación de la reología, preferiblemente en una cantidad de al menos el 0,01%, más preferiblemente al menos el 0,05%, incluso más preferiblemente al menos el 0,10%, y lo más preferiblemente al menos el 0,15%, y preferiblemente como máximo el 30%, más preferiblemente como máximo el 10%, incluso más preferiblemente como máximo el 3%, y lo más preferiblemente como máximo el 1,5%, basándose en el peso total de la composición.

Las composiciones tixotrópicas según la invención pueden contener disolventes polares y/o no polares. Preferiblemente, la tixotropía está presente no sólo a temperatura ambiente, sino también a temperatura elevada, de modo que el agente de modificación de la reología según la invención es adecuado para su uso a temperatura ambiente y en el secado de pinturas (curado), por ejemplo en el intervalo de 50ºC a 250ºC a lo largo de un periodo de 2 a 120 minutos.

El agente de modificación de la reología según la invención tiene además la ventaja considerable, particularmente cuando se usa como SCA, de que no reduce, o sólo raras veces, el lustre o el brillo de la composición, especialmente para recubrimientos claros.

Dependiendo del sistema de curado y aglutinante que se emplea, puede usarse cualquier compuesto convencional como aglutinante y agente de curado. Se encontró que los agentes de modificación de la reología eran

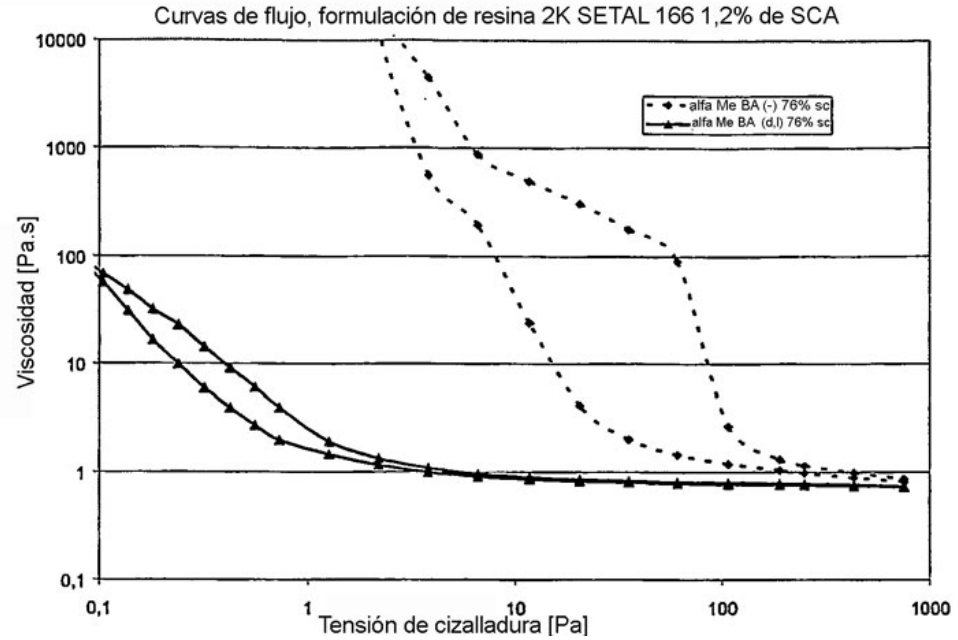
particularmente adecuados para mejorar la reología en sistemas de recubrimiento de dos componentes (2K) a base de poliol convencionales que se curan con compuestos de poliisocianato a una temperatura de 25ºC a 150ºC, así como formulaciones a base de compuestos funcionales de acriloílo que se curan de un modo convencional, por ejemplo, a través de un mecanismo de radicales tal como en el caso de la mayoría de las formulaciones de curado por UV o EB.

La invención se esclarece mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 y ejemplo comparativo A

1-Fenil-1-amino-etano (□-metilbencilamina, abreviada “alfa Me BA” o “AMBA”, de Aldrich). Se mezclaron tanto 1,73 g de una mezcla racémica como el enantiómero S de alfaMe BA por separado en 100 g de Setal® 166 SS 80 (al 80% en acetato de butilo), un poliéster-poliol de Akzo Nobel adecuado para su uso en aplicaciones de recubrimiento de 2K, y posteriormente se hicieron reaccionar con 1,21 g 1,6-diisocianato de hexametileno a 20ºC. Se diluyó el producto de reacción con Setal® 166 SS 80 adicional, Tolonate HDT-LV como agente reticulante (hasta una razón NCO/OH de 1) y acetato de butilo adicional hasta una viscosidad a alta cizalladura de 0,8 Pas para obtener una formulación con 1,2 partes en peso de agente de modificación de la reología, basándose en 100 partes en peso de los “componentes sólidos” (poliol y agente reticulante). Los datos reológicos se presentan en la siguiente curva de flujo (figura 1) (medición a alta cizalladura-baja cizalladura-alta cizalladura).

Figura 1



alfa Me BA (-): enantiómero S de alfa Me BA (□-metilbencilamina)

alfa Me BA (d,l): mezcla racémica de alfa Me BA (□-metilbencilamina)

Claramente, el agente de modificación de la reología basado en un alto exceso enantiomérico (alfa Me BA (-)) proporciona una viscosidad mucho mayor a baja cizalladura en comparación con el agente de modificación preparado a partir del agente de modificación de la reología racémico (alfa Me BA (d,l)), mientras que proporciona una viscosidad comparable a tensiones de alta cizalladura.

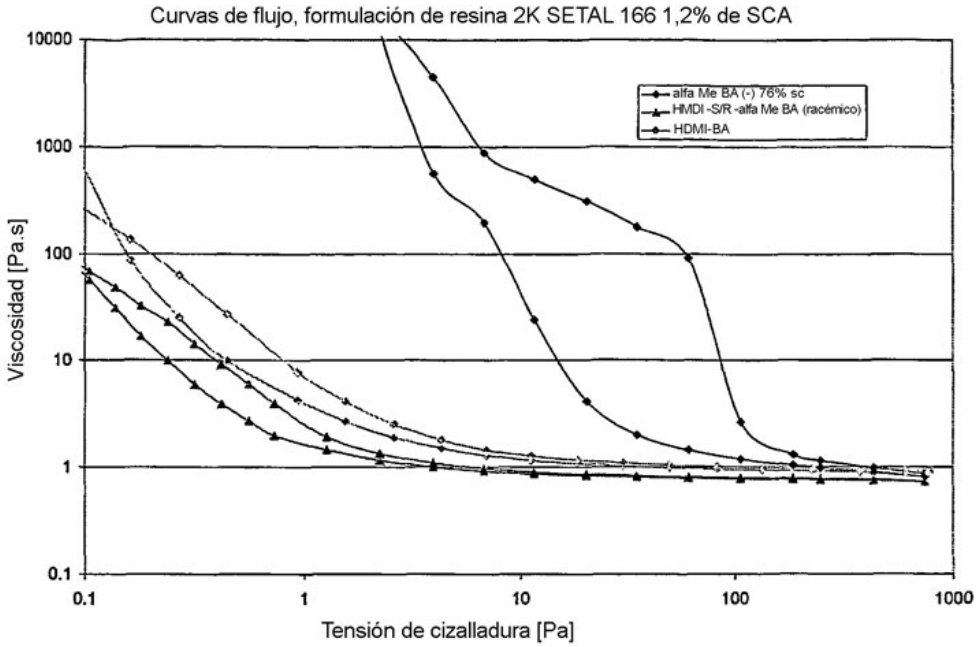
A partir de las imágenes de MEB puede observarse que la diurea a base de la amina enantioméricamente pura forma estructuras de tipo fibra muy finas. Las estructuras correspondientes del producto a partir de la mezcla racémica son más gruesas, lo que se refleja también en el nivel más alto de turbidez de la formulación.

Se descubrió que el enantiómero ópticamente activo era un SCA muy bueno en un sistema de isocianato de 2K convencional a base de este material que daba como resultado una película totalmente transparente tras la aplicación y el curado a 60ºC. El agente de modificación de la reología a base de la mezcla racémica de aminas que se usó como SCA era menos eficaz para controlar el corrimiento de la película de recubrimiento no curada y comparable con el corrimiento de un SCA convencional. También dejaba un nivel más alto de opacidad de la película.

Ejemplo comparativo B

Se preparó una formulación que contenía SCA similar en Setal® 166 SS 80, ahora a base de un SCA de diurea convencional típico formado a partir de HMDI y bencilamina (no quiral). Este SCA se usa de manera convencional en muchas formulaciones de recubrimiento. En la figura 2, puede observarse que el grado de la estructura reológica, en una formulación de 2K equivalente, es claramente inferior a la cantidad de estructura conferida por el SCA análogo preparado a partir del AMBA análogo quiral sustituido con metilo (alto ee) (como en el ejemplo 1). Cuando se curan a 60ºC, las películas formadas contienen aún un nivel de opacidad inaceptable para aplicaciones de recubrimiento claro.

Figura 2



Ejemplos 2-4 y ejemplos comparativos C-F

Siguiendo un procedimiento similar al mencionado en el ejemplo 1, se prepararon formulaciones que contenían SCA de S-AMBA-HMDI (agente de control del corrimiento de S-□-metilbencilamina-1,6-diisocianato de hexametileno) en Setalux® 1767 (de Akzo Nobel Resins). Se prepararon las siguientes formulaciones de recubrimiento de isocianato de dos componentes. Se formularon los recubrimientos claros de tal manera que las formulaciones de los sólidos contenían diferentes cantidades de compuestos de diurea a base de HMDI y S-alfa-metilbencilamina (formulaciones 1-3), y cantidades comparables de SCA análogos a base de alfa-metilbencilamina racémica (formulación 4-6 como ejemplos comparativos C-F). La formulación 7 no contiene SCA en absoluto. En todas las formulaciones se añadió diluyente hasta 28 s DIN 4, 23ºC Solvesso® 100/acetato de metoxipropilo (1:1). Se pulverizaron las series de recubrimientos claros según la tabla 1 con grosor de película creciente sobre una placa de estaño vertical con 13 orificios de 1,0 cm de diámetro y se secó de manera forzada en vertical durante 60 minutos a 60ºC. Se determinó el límite de corrimiento como el grosor de película entre el orificio en el que se produce el corrimiento y el orificio anterior. Otro modo de medir el corrimiento es medir el grosor de capa en el punto en el que la longitud de la gota es de es 1 cm.

Tabla 1

Ejemplo (comparativo)	2	3	4	C	D	E	F
	Invención			Racémico			Sin SCA
Formulación	1	2	3	4	5	6	7
Setalux® 1767 VV-65 (s)	51,1	45,7	37,7	34,1	34,1	34,1	64,4

Setalux® 1767 con S-alfa Me BA - HMDI (3,75% con respecto a sólidos)	133	187	26,7				
Setalux® 1767 con alfa Me BA - HDIM racémico (3,75% de sólidos)				13,3	18,7	26,7	
Tinstab® BL 277 (1% en BuAc)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Baysilon® OL-17 (2% en BuAc)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BYK® 306	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tinuvin® 292	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Tinuvin® 1130	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Tolonate® HDT 90 (s)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Vestanat® T1890	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6
Contenido en SCA teórico (%)	0,5	0,7	1,0	0,5	0,7	1,0	0
Límite de corrimiento (micras)	46	60	75	42	43	52	43
Longitud de gota de 1 cm (micras)	72	>87	>105	64	73	90	60

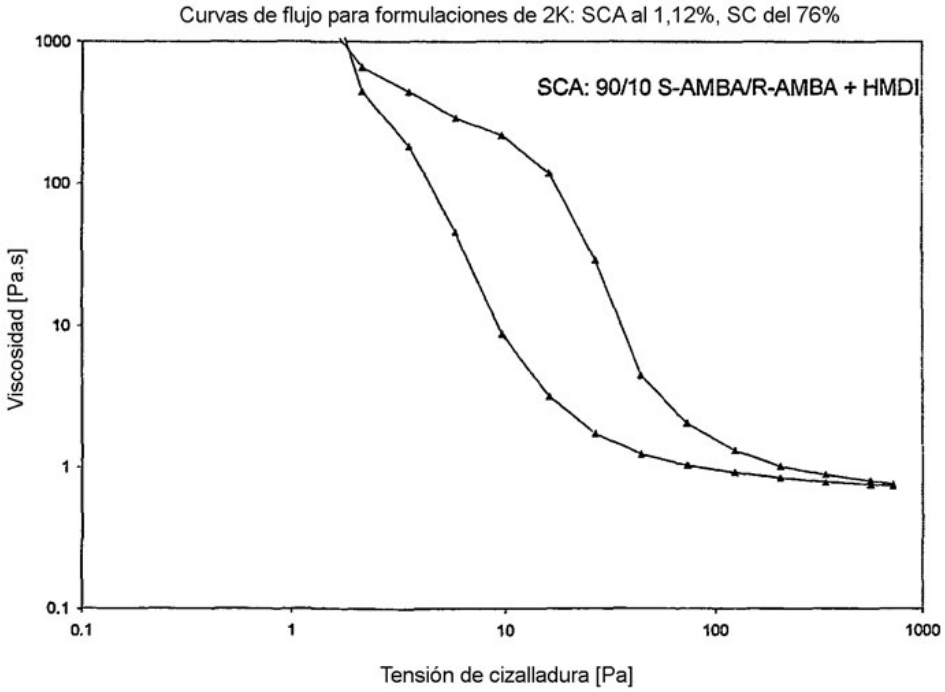
En formulaciones similares, cuando se usó un SCA a base de HMDI y bencilamina (no quiral), la aplicación del 1,0% en peso con respecto a los sólidos totales condujo a un límite de corrimiento de 45 micras, y un grosor de capa a gotas de 1 cm de 79 micras, claramente inferior al de las formulaciones a base de HMDI-S-AMBA. Además, el brillo de los recubrimientos claros de estas últimas formulaciones es significativamente mayor (menor opacidad) que el de los recubrimientos a base de HMDI-BA correspondientes.

Ejemplo 5

Se disolvieron 1,73 gramos de una mezcla 90-10 de S-□-metilbencilamina (S-AMBA) y R-□-metilbencilamina (R-AMBA) en 100 gramos de un poliéster-poliol (Setal® 166 SS 80 de Akzo Nobel Resins, contenido en sólidos del 80%, en acetato de butilo). Se agitó rápido la disolución, y se añadieron 1,24 gramos de 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI). Siguió una rápida formación de la viscosidad, y resultó un aspecto similar a una pasta tixotrópica del líquido final con cristales muy finos.

Cuando se formuló con Setal® 166 SS 80 adicional, y Tolonate® HDT como agente reticulante, la formulación de baja opacidad resultante que contenía el 1,12% en peso de diurea con respecto a los sólidos totales demostró tener una formación de estructura muy fuerte y rápida a bajas tensiones de cizalladura (figura 3).

Figura 3

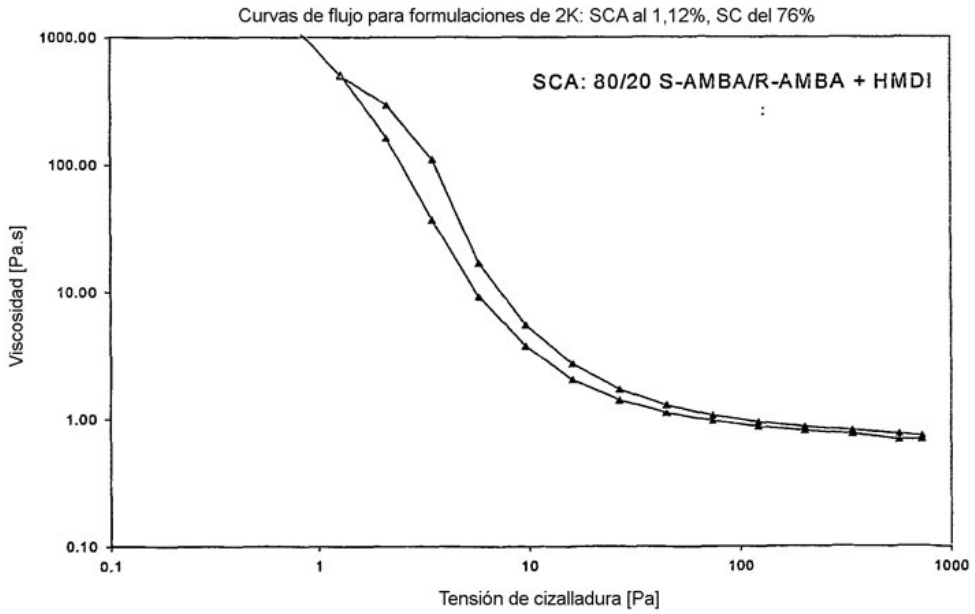


Ejemplo 6

Se disolvieron 1,72 gramos de una mezcla 80-20 de S-□-metilbencilamina (S-AMBA) y R-□-metilbencilamina (R-AMBA) en 100 gramos de un poliéster-poliol (Setal® 166 SS 80 de Akzo Nobel Resins, contenido en sólidos del 80%, en acetato de butilo). Se agitó enérgicamente la disolución y se añadieron 1,23 gramos de 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI). Siguió una rápida formación de la viscosidad, y resultó un aspecto similar a una pasta tixotrópica del líquido final.

Cuando se formuló con Setal® 166 SS 80 adicional, y Tolonate® HDT como agente reticulante, la formulación resultante que contenía el 1,12% en peso de diurea con respecto a los sólidos totales demostró tener una formación de estructura fuerte y rápida a bajas tensiones de cizalladura (figura 4).

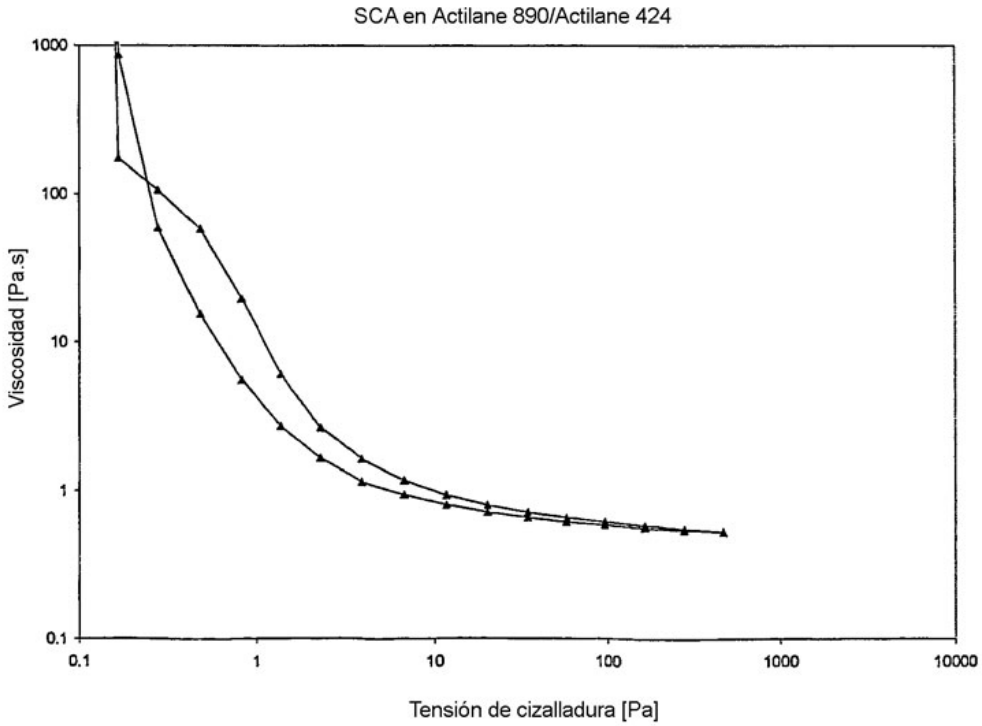
Figura 4



Ejemplo 7

Se disolvieron 1,70 gramos de HMDI en 100 gramos de una resina funcional de acriloílo (Actilane 890 de Akzo Nobel Resins). Se agitó rápido la disolución, y se añadieron 2,34 gramos de S-□-metilbencilamina (S-AMBA) (Aldrich Chemicals). Siguió una rápida formación de la viscosidad, y resultó un aspecto similar a una pasta tixotrópica del líquido final. Cuando se diluyó con Actilane 424 (de Akzo Nobel Resins) para dar una formulación que contenía el 0,75% en peso de diurea, se obtuvo una formulación transparente una rápida formación de alta viscosidad a bajas tensiones de cizalladura (reometría). Cuando se formuló con un fotoiniciador y se expuso a radiación UV a temperatura ambiente usando una espátula para preparar una película delgada, pudo obtenerse un recubrimiento claro con muy baja opacidad (figura 5).

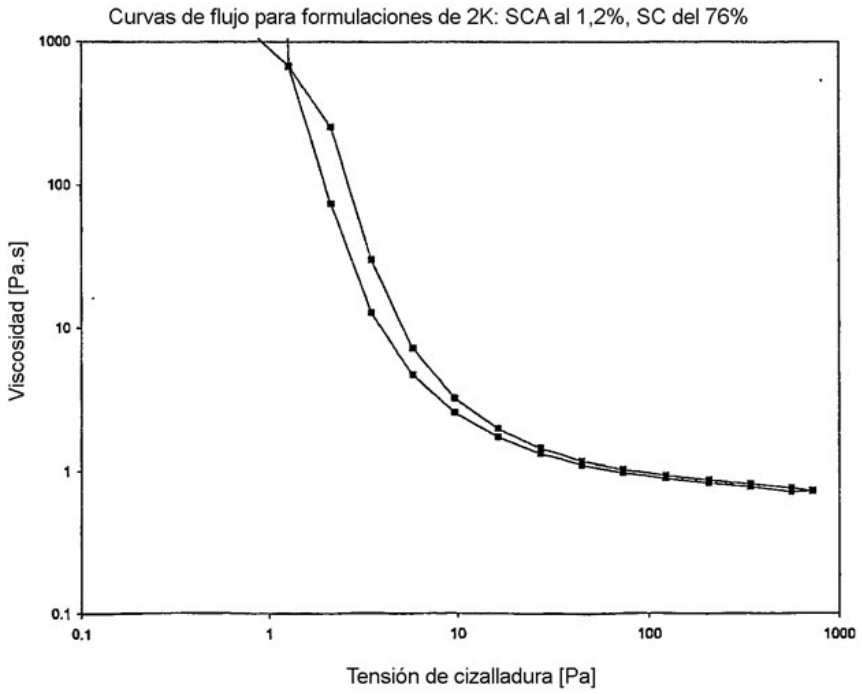
Figura 5



Ejemplo 8

Se disolvieron 1,79 gramos de S-□-metilbencilamina (S-AMBA) (Aldrich) y 0,21 gramos de R-□-metilbencilamina (Aldrich) en 100 gramos de un poliéster-poliol (Setal® 166 SS 80 de Akzo Nobel Resins, contenido en sólidos del 80%, en acetato de butilo). Se agitó rápido la disolución, y se añadió una disolución de 1,85 gramos de trans-1,4-diisocianato de ciclohexano en 3,71 gramos de acetato de butilo. Siguió una rápida formación de la viscosidad inmediatamente, y resultó un aspecto de baja opacidad, similar a una pasta tixotrópica, del líquido final. Cuando se formuló con Setal® 166 SS 80 adicional, acetato de butilo y Tolonate® HDT como agente reticulante, la formulación resultante que contenía el 1,2% en peso de diurea con respecto a los sólidos totales demostró tener una formación de estructura muy fuerte y rápida a bajas tensiones de cizalladura (reometría) (figura 6).

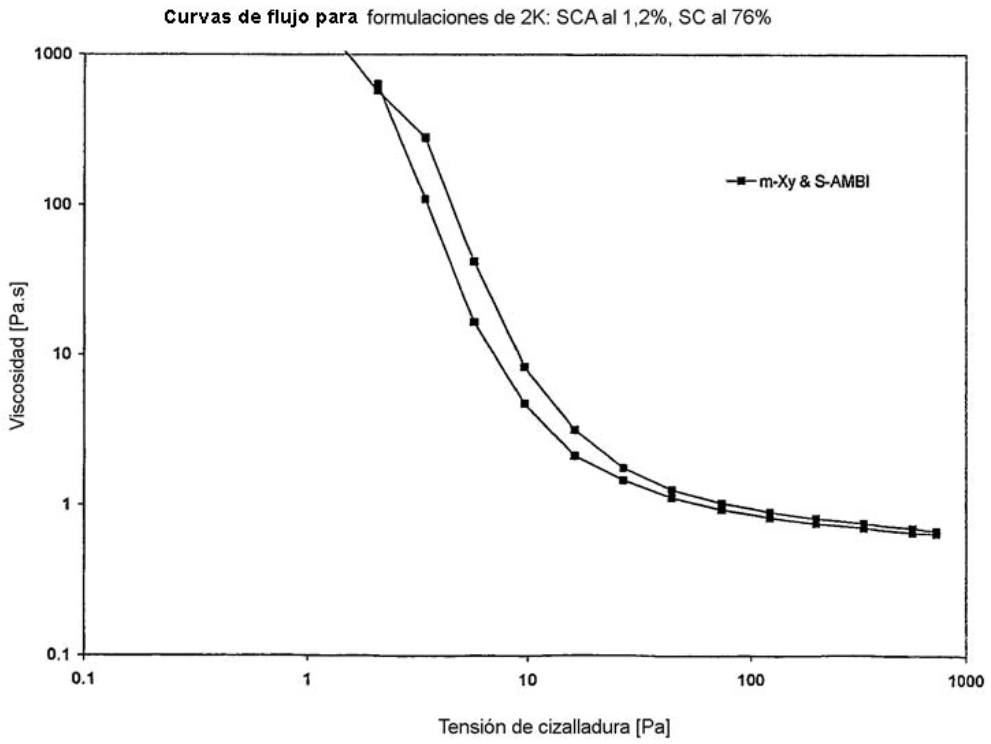
Figura 6



Ejemplo 9

Se disolvieron 0,99 gramos de m-xililendiamina en 100 gramos de un poliéster-poliol (Setal® 166 SS 80 de Akzo Nobel Resins, contenido en sólidos del 80%, en acetato de butilo). Se agitó rápido la disolución, y se añadieron 2,19 gramos de isocianato de S-□-metilbencilo (Aldrich Chemicals). Siguió una rápida formación de la viscosidad, y se obtuvo un líquido de alta viscosidad tixotrópico. Cuando se formuló con Setal® 166 SS 80 adicional, y Tolonate® HDT LV como agente reticulante de NCO, la formulación resultante que contenía el 1,2% en peso de diurea con respecto a los sólidos totales demostró tener una formación de estructura muy fuerte a bajas tensiones de cizalladura (reometría) (figura 7).

Figura 7



Ejemplos 10-20

Los ejemplos 10-20 se refieren a productos según la invención que son útiles como agente de modificación de la reología (tabla 2), y más específicamente como agente de control del corrimiento.

Tabla 2

Ejemplo	Resina huésped	Isocianato	Amina	Estructura de reología
	Resinas de poliol			
10	Setal® 166 SS 80	Isocianato de S-□-metilbencilo	1,8-diaminooctano	alta
11	Setal® 166 SS 80	HMDI	S-(+)-1-ciclohexiletil-amina	alta
12	Setal® 166 SS 80	HMDI	S-(-)-□-metil-p-metoxibencil-amina	alta
13	Setal® 166 SS 80	HMDI	S-(-)-□-metil-p-metilbencilamina S-(-)-□-metil-p-	alta
14	Setal® 166 SS 80	HMDI	clorobencilamina	alta
15	Setal® 166 SS 80	HMDI Tolonate HDT-LV	S-1-(1-naftil)-etilamina	alta

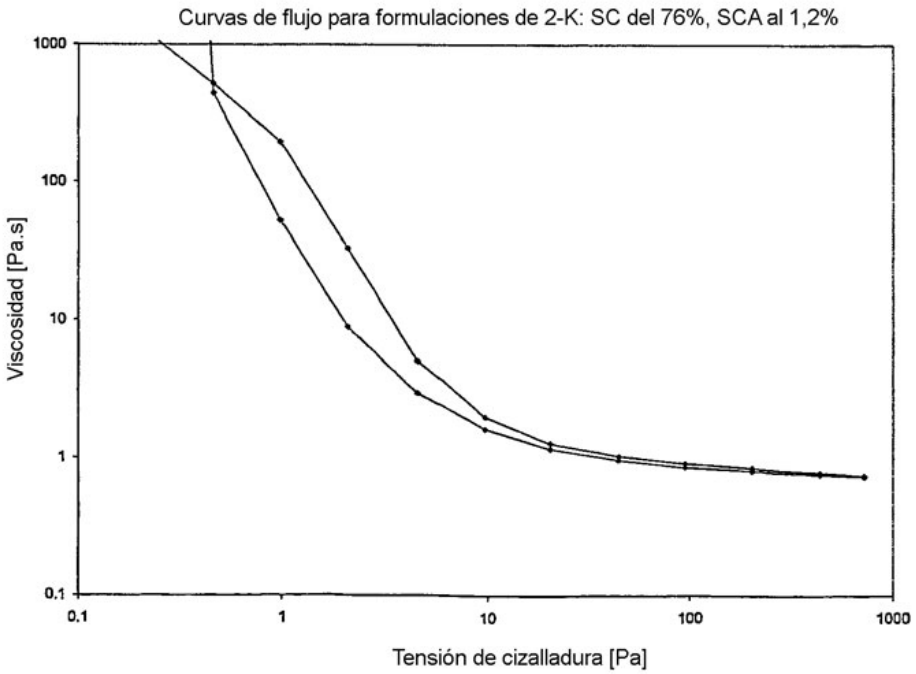
16	Setal® 166 SS 80	(trímero de isocianurato de HMDI)	S-(-)-□-metilbencilamina	alta
17	Setal® 166 SS 80	Tolonate HDT-LV	(80/20) S/R-□-metilbencilamina	alta
18	1715vx74	HMDI	S-(-)-□-metilbencilamina	alta
19	Setalux® 1795vx74	HMDI	S-(-)-□-metilbencilamina	alta
20	Setalux® 1198ss70	HMDI	S-(-)-□-metilbencilamina	alta
21	1757w70 1757vv70	HMDI	S-(-)-□-metilbencilamina	alta
22	Setalux® 1770	HMDI	S-(-)-□-metilbencilamina	alta
	Resinas epoxídicas			
23	Setalux® 8503ss60	HMDI	S-(-)-□-metilbencilamina	alta
24	Setalux® 8503ss60	HMDI	(80/20) S/R-□-metilbencilamina	alta
Todos los SCA preparados al 3,75% con respecto a los sólidos en la resina huésped como en el ejemplo 1. *Todas las resinas huésped de Akzo Nobel Resins*				
HMDI = 1,6-diisocianato de hexametileno				

Ejemplo 25

Se disolvieron 1,37 gramos de una mezcla 90-10 de S-□-metilbencilamina (S-AMBA), R-□-metilbencilamina (R-AMBA) y 0,33 gramos de hexametilen-1,6-diamina en 100 gramos de un poliéster-poliol (Setal® 166 SS 80 de Akzo Nobel Resins, contenido en sólidos del 80%, en acetato de butilo) calentando la disolución hasta 30ºC. Se agitó rápido la disolución (4000 rpm), y se añadieron 1,42 gramos de 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI). Siguió una rápida formación de la viscosidad, y resultó un aspecto similar a una pasta tixotrópica del líquido final con cristales muy finos.

Cuando se formuló con Setal® 166 SS 80 adicional, y Tolonate® HDT como agente reticulante, la formulación de baja opacidad resultante que contenía el 1,2% en peso de compuesto orgánico de poliurea con respecto a los sólidos totales demostró tener una formación de estructura fuerte y rápida a bajas tensiones de cizalladura (figura 8).

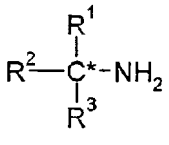
Figura 8


Curvas de flujo para formulaciones de 2-K: SC del 76%, SCA al 1,2%
Viscosidad [Pa.s]
1000
100
10
1
0.1
0.1
1
10
100
1000
Tensión de cizalladura [Pa]

REIVINDICACIONES

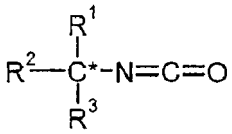
1. Uso como agente de control del corrimiento (SCA) en composición de recubrimiento de un agente de control de la reología que puede obtenerse haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con una o más monoaminas o haciendo reaccionar una o más poliaminas con uno o más monoisocianatos para formar un compuesto de poliurea, en el que al menos uno de la mono- o poliamina o el mono- o poliisocianato es ópticamente activo, no como mezcla racémica, teniendo un átomo de carbono quiral adyacente a un grupo amina o isocianato, con la condición de que la amina no es un aminoácido ópticamente activo y no es un éster de aminoácido ópticamente activo o su derivado de isocianato.

2. Uso como SCA en composición de recubrimiento de un agente de control de la reología según la reivindicación 1, que puede obtenerse haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con una o más metilaminas sustituidas con carbono ópticamente activo de fórmula (I)



,

no como mezcla racémica, o haciendo reaccionar una o más poliaminas con uno o más isocianatos ópticamente activos de fórmula (II)



,

no como mezcla racémica, en la que cada uno de R^1, R^2 y R^3 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno e hidrocarbilo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado o un grupo que contiene heteroátomo, mediante lo cual cada uno de R^1, R^2 y R^3 es diferente de manera que el átomo de carbono es un centro quiral, con la condición de que la amina de fórmula (I) no es un aminoácido ópticamente activo y no es un éster de aminoácido ópticamente activo o su derivado de isocianato según la fórmula II.

3. Uso según la reivindicación 2, en el que

- si se hacen reaccionar uno o más poliisocianatos con una o más metilaminas sustituidas con carbono ópticamente activo de fórmula (I), los poliisocianatos se seleccionan del grupo que consiste en poliisocianatos alifáticos lineales sustituidos o no sustituidos con un número par de átomos de carbono en la cadena entre dos grupos isocianato (así como derivados de dímero y trímero condensados como trímeros de biuret, isocianurato o uretdiona) y poliisocianatos de arileno, aralquileno y ciclohexileno sustituidos o no sustituidos, y

- si se hacen reaccionar una o más poliaminas con uno o más isocianatos ópticamente activos de fórmula (II), las poliaminas se seleccionan del grupo que consiste en poliaminas alifáticas lineales sustituidas o no sustituidas con un número par de átomos de carbono en la cadena entre dos grupos amino y arilen-, aralquilen- y ciclohexilen-poliaminas sustituidas o no sustituidas.

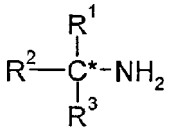
4. Uso según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente de control de la reología tiene la fórmula general X-[urea-centro quiral]$_n$, siendo X el grupo de unión de la molécula, y siendo n el número de restos [urea-centro quiral] (n es 2 o más).

5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el agente de control de la reología es el producto de reacción de una poliamina ópticamente activa que se hace reaccionar con un monoisocianato.

6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en una composición de recubrimiento a base de isocianato-poliol.

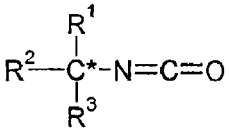
7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en una composición de recubrimiento a base de acriloílo.

8. Agente de modificación de la reología que puede obtenerse haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos seleccionados del grupo que consiste en poliisocianatos alifáticos lineales sustituidos o no sustituidos con un número par de átomos de carbono en la cadena entre dos grupos isocianato y poliisocianatos de arileno, aralquileno y ciclohexileno sustituidos o no sustituidos con una o más metilaminas sustituidas con carbono ópticamente activo de fórmula (I)



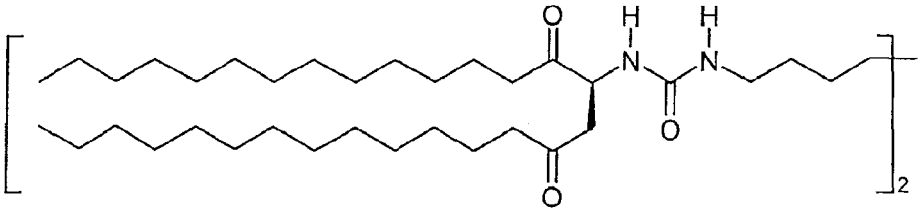
,

no como mezcla racémica, o haciendo reaccionar una o más poliaminas seleccionadas del grupo que consiste en poliaminas alifáticas lineales sustituidas o no sustituidas con un número par de átomos de carbono en la cadena entre dos grupos amino y arilen-, aralquilen- y ciclohexilen-poliaminas sustituidas o no sustituidas con uno o más monoisocianatos ópticamente activos de fórmula (II)



,

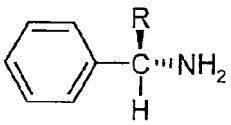
no como mezcla racémica, en la que cada uno de R^1, R^2 y R^3 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno e hidrocarbilo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado o un grupo que contiene heteroátomo, mediante lo cual cada uno de R^1, R^2 y R^3 es diferente de manera que el átomo de carbono es un centro quiral, con la condición de que la amina de fórmula (I) no es un aminoácido ópticamente activo y no es un éster de aminoácido ópticamente activo, y el isocianato de fórmula II no se deriva del grupo amino de un aminoácido ópticamente activo o éster de aminoácido ópticamente activo, y con la condición adicional de que el agente de modificación de la reología resultante no es un compuesto de fórmula (III)



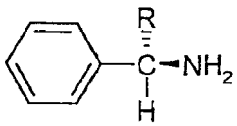
.

9. Agente de modificación de la reología según la reivindicación 8, con la fórmula general X-[urea-centro quiral]$_n$, siendo X el grupo de unión de la molécula y siendo n el número de restos [urea-centro quiral] (n es 2 o más).

10. Agente de reología según la reivindicación 8 ó 9, o uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la amina ópticamente activa de fórmula (I) se selecciona de compuestos de fórmulas



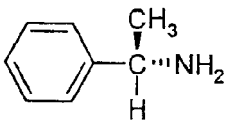
IV) y



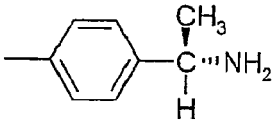
V),

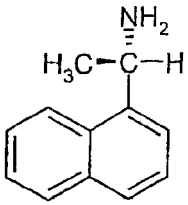
en las que R es un hidrocarbilo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado o un grupo que contiene heteroátomo.

11. Agente de reología según las reivindicaciones 8 ó 9, o uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la amina ópticamente activa de fórmula (I) se selecciona de compuestos de fórmulas

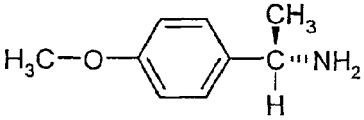


,

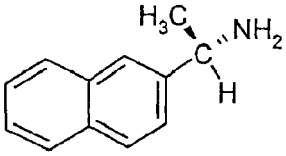




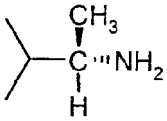
,



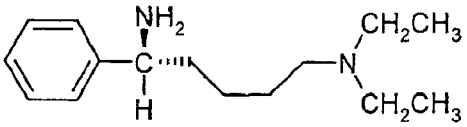
,



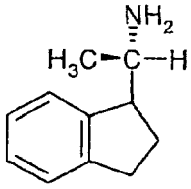
,



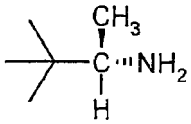
,



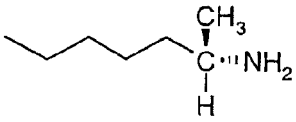
,



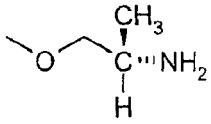
,



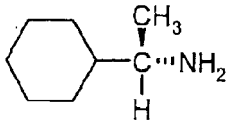
,



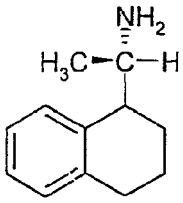
,

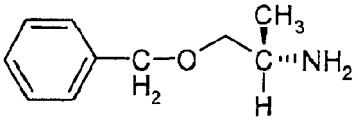


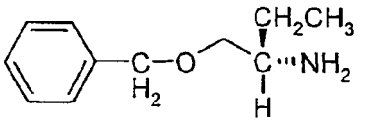
,

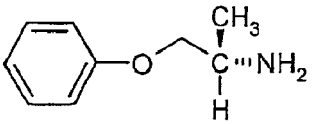


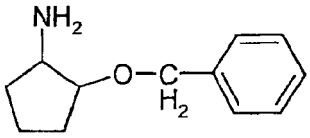
,

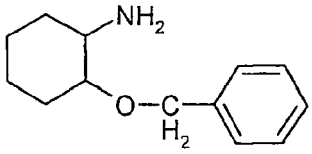


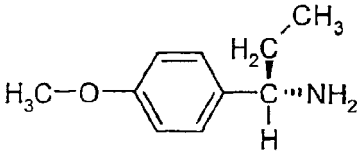


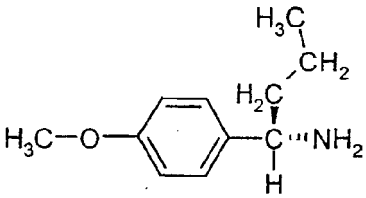








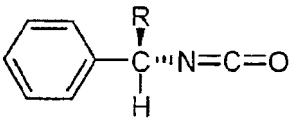




y

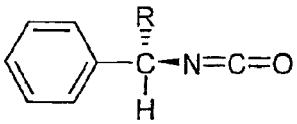
(S/R)-2-amino-hexano y (S/R)-1-fenilpropilamina.

12. Agente de reología según las reivindicaciones 8 ó 9, o uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el isocianato ópticamente activo de fórmula (II) se selecciona de compuestos de fórmulas



VI)

y



VII)

en las que R es un hidrocarbilo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado.

13. Agente de reología o uso según una cualquiera de las reivindicaciones 8-12, en el que el hidrocarbilo se selecciona del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y alquenilo C_1-C_{25} saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal, cíclico o ramificado, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C_1-

C_{25} lineal o ramificado, incluso más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C_1-C_5 lineal o ramificado, y lo más preferiblemente R es un grupo metilo o etilo.

14. Agente de reología según las reivindicaciones 8 ó 9, o uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la amina ópticamente activa de fórmula (I) es □-metilbencilamina y el poliisocianato es 1,6-diisocianato de hexametileno.

15. Uso de un agente de modificación de la reología según la reivindicación 8-14, como agente de control de la reología en:

- adhesivos,
- tintas de impresión,
- detergentes y aplicaciones de limpieza,
- industrias del papel y del cartón,
- aplicaciones textiles, de cuero y de alfombras,
- compuestos para la construcción,
- composiciones de pigmento,
- minería,
- cosméticos, y/o
- composiciones de recubrimiento.

16. Uso según la reivindicación 15, en el que el agente de control de la reología se usa en un sistema de recubrimiento de dos componentes (2K) a base de poliol convencional curado con compuestos de poliisocianato a una temperatura de 25ºC a 150ºC.

17. Uso según la reivindicación 15, en el que el agente de control de la reología se usa en una formulación a base de compuestos funcionales de acriloílo que se cura de manera convencional.

18. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, y 15-17, que incluye además la etapa de aplicar una película de recubrimiento de la composición de recubrimiento sobre un sustrato antes de que se cure dicha película de recubrimiento.

19. Concentrados de un agente de reología según una cualquiera de las reivindicaciones 8-14, en un aglutinante o diluyente inerte.

20. Composiciones con reología mejorada que comprenden un agente de reología según una cualquiera de las reivindicaciones 8-14.

21. Composiciones según la reivindicación 20, que es una composición de recubrimiento, de tinta de impresión o de adhesivo.