

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 944**

51 Int. Cl.:
C07C 275/62 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C09D 5/04 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 7/02 (2006.01)
C09D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07004561 .2**
96 Fecha de presentación: **06.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1832573**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

54 Título: **Compuestos de biuret para el control de la reología**

30 Prioridad:
08.03.2006 DE 102006010721

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.04.2012

73 Titular/es:
**BYK-CHEMIE GMBH
ABELSTRASSE 45
46483 WESEL, DE**

72 Inventor/es:
**Haubennestel, Karlheinz;
Orth, Ulrich;
Pickavé, Matthias;
Mößmer, Stefan y
Leutfeld, Daniela**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 944 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

Compuestos de biuret para el control de la reología

5 La invención se refiere a compuestos de biuret, a procedimientos para su producción y a su uso como agentes para el control de la reología de sistemas de recubrimiento tales como por ejemplo recubrimientos, plastisoles de PVC y esmaltes que contienen disolventes, libres de disolventes y acuosos, a base de epóxido y a base de resinas de poliéster insaturadas.

10 Para controlar la reología de sistemas de recubrimiento líquidos, se utilizan con frecuencia ácidos silícicos, aceite de ricino hidratado o bentonitas modificadas orgánicamente, tal como se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 4.208.218; 4.410.364 y 4.412.018. Por lo demás se utilizan con frecuencia ceras de poliamida. Precisamente en el campo de las poliamidas y de los ésteres de poliamida existen numerosas patentes, tales como por ejemplo DE 69523221; EP 0528363; EP 0239419; US 5.510.452 y US 5.349.011. Pero también se utilizan combinaciones de bentonitas modificadas con poliamidas, tal como se describe en los documentos EP 0509202 y DE 69704691.

15 En el caso de estas sustancias es desventajoso que en la mayoría de los casos representan pastas o sólidos secos, que deben disgregarse por medio de disolventes y fuerzas de cizallamiento para dar un producto semiacabado o deben incorporarse al sistema de recubrimiento líquido mediante un control dirigido de la temperatura. Si no se respetan estas temperaturas, se producen unidades cristalinas en el sistema de recubrimiento acabado, que conducen a fallos en el recubrimiento. El inconveniente general de estos sistemas es que conducen a turbidez y formaciones de neblina (*haze*) en recubrimientos claros, transparentes. Además el manejo de productos secos que generan polvo durante su procesamiento no es deseable. Los ésteres de poliamida son concretamente a menudo líquidos y por tanto claramente menos eficaces que las sustancias sólidas por naturaleza.

20 Otras soluciones para el control de la reología se expusieron en el documento EP 0 198 519. En este caso se hace reaccionar un isocianato con una amina en presencia de aglutinantes para dar una urea, que en su forma más finamente dispersa forma cristales aciculares. Estos aglutinantes así modificados se ofertan como aglutinantes que controlan la reología e impiden del descolgamiento, como denominados "*sag control agents*".

25 El inconveniente de estos productos radica en que siempre están asociados a estos aglutinantes en los que se produjeron, y no permiten una corrección universal posterior de los agentes de recubrimiento acabados.

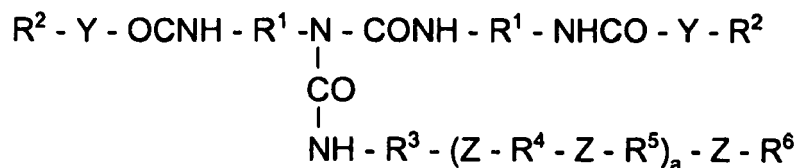
30 En el documento EP 1 048 681 A se da a conocer un procedimiento para la producción de un agente tixotrópico, que se obtiene mediante la reacción de compuestos de monohidroxilo con diisocianato y mediante la reacción adicional con diaminas para dar urea-uretanos.

35 En el documento EP 0 006 252 se describe un procedimiento para la producción de un agente tixotrópico, que soluciona algunas de los inconvenientes mencionados anteriormente al describir urea-uretanos que se producen en disolventes apróticos en presencia de LiCl mediante la reacción de aductos de isocianato con poliaminas. El inconveniente de los productos así producidos radica en la estructura indefinida de estos urea-uretanos condicionada por el procedimiento de producción. En el caso de este procedimiento se hace reaccionar en primer lugar 1 mol de un diisocianato con 1 mol de uno monoalcohol. A este respecto se generan los monoadductos NCO-funcionales deseados, pero también diadductos no NCO-funcionales. Además un cierto porcentaje de diisocianato monomérico permanece sin reaccionar. Los porcentajes de estos compuestos diferentes pueden fluctuar, según la accesibilidad del grupo NCO y el control de reacción aplicado, tal como temperatura y tiempo. Todos estos aductos así producidos contienen sin embargo mayores cantidades de diisocianato sin reaccionar, lo que en el caso de la reacción adicional con poliaminas conduce a un alargamiento de cadena incontrolado de la molécula. Estos productos tienden entonces a presentar fenómenos de precipitación o a una gelificación prematura y por consiguiente a la formación de las denominadas "picaduras" ("*seeds*") en el aglutinante. En el documento DE 19919482 se evitan estos inconvenientes mediante la eliminación del isocianato en exceso. Sin embargo, estos productos tienen el inconveniente de que sólo proporcionan disoluciones estables en disolventes altamente polares tal como, por ejemplo, NMP con ayuda de sales alcalinas.

45 La presente invención se ha planteado por tanto el objetivo de encontrar un procedimiento, que genere agentes tixotrópicos de estructura definida y con ello garantiza un mejor perfil de acción y una mejor reproducibilidad de la tixotropización.

50 Sorprendentemente se encontró que esta tarea puede solucionarse mediante compuestos de biuret, que pueden producirse a partir de uretidonas (componente A) y compuestos monoaminofuncionales (componente B) y que presentan la estructura general A-B.

Por tanto, el objeto de la invención son compuestos de biuret de fórmula general idealizada



en la que

R¹ representan un resto alquileo (C₁-C₂₂), alquenileno (C₃-C₂₂), cicloalquileo (C₅-C₁₅), arileno, aralquileo (C₇-C₁₂), un resto polioxialquileo o representa un resto poliéster,

- 5 R² representa un resto alquilo (C₁-C₂₂), hidroxialquilo (C₁-C₂₂), alquenilo (C₃-C₁₈), arilo, aralquilo (C₇-C₁₂) o cicloalquilo (C₅-C₁₂), un resto hidroxilo, alcoxilo (C₁-C₂₂), cicloalcoxilo (C₅-C₁₂) o aralcoxi (C₇-C₁₂)-polioxialquileo, un poliéster iniciado por alcohol (C₁-C₂₂), cicloalcohol (C₅-C₁₂) o aralcohol (C₇-C₁₂) o un poliéster iniciado por alcoxilo (C₁-C₂₂), cicloalcoxilo (C₆-C₁₂) o aralcoxi (C₇-C₁₂)-polioxialquileo,

Y representa restos iguales o diferentes O, NH, CO-NH-NH o NH-NH-CO

- 10 R³, R⁴ y R⁵ representan independientemente entre sí un resto alquileo (C₂-C₄₀), alquenileno (C₃-C₄₀), cicloalquileo (C₅-C₄₀), arileno, aralquileo (C₇-C₄₀) o polioxialquileo o representa un resto poliéster,

R⁶ representa un resto alquilo (C₁-C₃₀), alquenilo (C₃-C₂₂), hidroxialquilo e hidroxialquenilo, cicloalquilo (C₄-C₁₃), arilo o aralquilo (C₇-C₁₂),

Z representa uno o varios de los siguientes grupos COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH y

- 15 a representa un número de 1 a 19.

Las definiciones de los restos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, Y y Z así como del índice a corresponden en el contexto de esta invención, independientemente de los compuestos en los que éstos aparezcan, a las definiciones anteriores. Realizaciones preferidas de estos restos se encuentran en las respectivas subsecciones.

- 20 En el caso de que uno o más de los restos R¹, R², R³, R⁴ y/o R⁵ contengan un porcentaje de polioxialquileo, estos restos, independientemente de los compuestos en los que aparezcan, están constituidos preferiblemente de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno, dispuestas estadísticamente o por bloques, y dado el caso una o varias de estas unidades están sustituidas por unidades de estireno. Se prefieren especialmente restos óxido de etileno y óxido de propileno.

- 25 En el caso de que uno o más de los restos R¹, R², R³, R⁴ y/o R⁵ comprendan un resto poliéster, estos restos, independientemente de los compuestos en los que aparezcan, están constituidos preferiblemente a base de uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos (C₁-C₁₈) o una o varias lactonas, tales como β-propiolactona, δ-valerolactona, ε-caprolactona y ε-caprolactona alquilo (C₁-C₆)-sustituida.

R¹ representa de manera especialmente preferible un resto hexametileno.

R² representa preferiblemente un resto alquilo (C₁-C₂₂) o un resto alcoxi (C₁-C₂₂)-polioxialquileo.

- 30 Los restos R³ y R⁵ representan independientemente entre sí de manera preferible un resto alquileo (C₂-C₁₈), aralquileo (C₇-C₁₅), de manera especialmente preferible representan un resto alquileo (C₂-C₁₂), aralquileo (C₇-C₁₂), de manera muy especialmente preferible representan un resto alquileo (C₂-C₈), aralquileo (C₇-C₉), tal como por ejemplo un resto hexametileno, octametileno o m-xilileno. Preferiblemente los restos R³ y R⁵ son idénticos.

- 35 R⁴ representa un resto alquileo (C₂-C₄₀), alquenileno (C₃-C₄₀), cicloalquileo (C₅-C₄₀), arileno o aralquileo (C₇-C₄₀), preferiblemente representa un resto alquileo (C₃₀-C₄₀), alquenileno (C₃₀-C₄₀), cicloalquileo (C₃₀-C₄₀), arileno o aralquileo (C₃₀-C₄₀), tal como por ejemplo el resto entre los dos grupos ácido carboxílico del ácido dimérico. De manera especialmente preferible R⁴ representa un resto C₃₄.

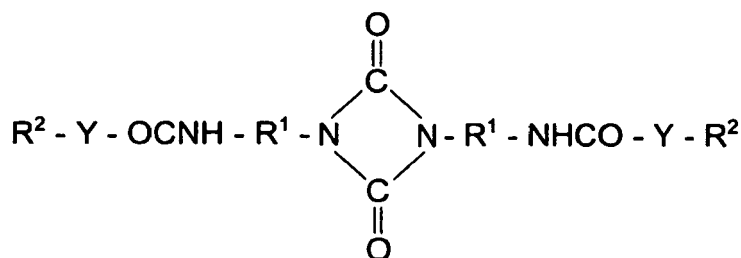
- 40 R⁶ representa preferiblemente un resto alquilo (C₁-C₃₀) o un resto alquenilo (C₃-C₂₂), que eventualmente puede estar sustituido con grupos hidroxilo, de manera especialmente preferible un resto alquilo (C₁₂-C₃₀) o un resto alquenilo (C₁₂-C₂₂) y de manera muy especialmente preferible un resto alquilo (C₁₂-C₂₀) o un resto alquenilo (C₁₂-C₂₀), tal como

por ejemplo un resto alquilo C₁₇ o un resto alqueno C₁₇.

Z representa de manera especialmente preferible NHCO y CONH.

El índice a representa un número de 1 a 19, de manera especialmente preferible de 2 a 7.

- 5 También es objeto de la invención un procedimiento para la producción de compuestos de biuret que generan tixotropía e impiden el descolgamiento de estructura general A-B, que pueden obtenerse mediante la reacción de uretdionas de fórmula general idealizada (A)

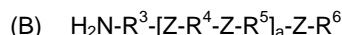


en la que R¹ representa un resto alqueno (C₁-C₂₂), alqueno (C₃-C₂₂), cicloalqueno (C₅-C₁₅), arileno, aralqueno (C₇-C₁₂), un resto polioxialqueno o representa un resto poliéster,

- 10 R² representa un resto alquilo (C₁-C₂₂), hidroxialquilo (C₁-C₂₂), alqueno (C₃-C₁₈), arilo, aralquilo (C₇-C₁₂) o cicloalquilo (C₅-C₁₂), un resto hidroxilo, alcoxilo (C₁-C₂₂), cicloalcoxilo (C₅-C₁₂) o aralcoxi (C₇-C₁₂)-polioxialqueno, un poliéster iniciado por alcohol (C₁-C₂₂), cicloalcohol (C₅-C₁₂) o aralcohol (C₇-C₁₂) o un poliéster iniciado por alcoxilo (C₁-C₂₂), cicloalcoxilo (C₆-C₁₂) o aralcoxi (C₇-C₁₂)-polioxialqueno,

Y representa restos iguales o diferentes O, NH, CO-NH-NH o NH-NH-CO,

- 15 con compuestos monoaminofuncionales de estructura general idealizada (B)



en la que R³, R⁴ y R⁵ representan independientemente entre sí un resto alqueno (C₂-C₄₀), alqueno (C₃-C₄₀), cicloalqueno (C₅-C₄₀), arileno, aralqueno (C₇-C₄₀) o polioxialqueno o representan un resto poliéster,

- 20 R⁶ representa un resto alquilo (C₁-C₃₀), alqueno (C₃-C₂₂), hidroxialquilo e hidroxialqueno, cicloalquilo (C₄-C₁₃), arilo o aralquilo (C₇-C₁₂),

Z representa uno o varios de los siguientes grupos COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH y

a representa un número de 1 a 19.

- 25 Durante la producción de los compuestos de biuret según la invención de estructura general A-B se hacen reaccionar en primer lugar poliisocianatos que contienen uretdiona, conservando la agrupación uretdiona, con monoalcoholes para dar polímeros que contienen uretano, con monoaminas y/o alcanolaminas y/o monohidrazidas para dar polímeros que contienen urea y/o semicarbazida, y en una 2ª etapa se producen los compuestos de biuret según la invención con la apertura de anillo del anillo de uretdiona con un compuesto aminofuncional.

- 30 Las uretdionas, tal como conoce el experto, se producen mediante la adición de diisocianatos monoméricos usando determinados catalizadores (Laas, H.J.; Halpaap, R.; Pedain, J.; J. prakt. Chemie 336 (1994), 185-200). Además de la TDI-uretdiona, que puede obtenerse, por ejemplo, como Desmodur® TT/G de Rhein-Chemie, se prefiere el uso de HDI-uretdiona, que está disponible comercialmente como Desmodur® N 3400 de BAYER. Estos compuestos representan productos comerciales, que a menudo no se encuentran en forma pura, sino que representan las mezclas de compuestos de estructura similar.

- 35 En el caso de los monoalcoholes utilizados para el compuesto A se trata de alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos. En el caso de los alcoholes alifáticos se utilizan alcoholes lineales, ramificados o cíclicos con una longitud de cadena de C₁ - C₂₂, tales como por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, 2-propanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, hexanol, octanol, decanol, dodecanol, alcohol olefínico y alcohol estearílico. También se

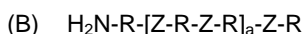
incluyen monoéteres de glicol tales como por ejemplo monopropil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, mono(2-etilhexil) éter de etilenglicol o monofenil éter de etilenglicol. Los alcoholes cicloalifáticos comprenden, por ejemplo, ciclopentanol y ciclohexanol. Los alcoholes aralifáticos tal como, por ejemplo, el alcohol bencílico también se usan. Como representante de los alcoholes cíclicos se menciona, por ejemplo, la 1-(2-hidroxi)imidazolidin-2-ona. Los alcoholes poliméricos tales como poliolefinmonooles, poliácridatomonooles, policarbonatomonooles, policaprolactonamonooles, polioxazolinmonooles o polisiloxanomonooles también se abarcan por la invención tal como alcoxilatos de alcoholes grasos con un grado de alcoxilación variable, tal como los conoce el experto por el nombre comercial Lutensol de BASF. Preferiblemente se usan polioxialquilenmonoalcoholes, que contienen grupos óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno y dado el caso están modificados con óxido de estireno. Se prefiere especialmente el uso de polioxialquilenmonoalcoholes tales como por ejemplo MPEG 350, MPEG 500 y MPEG 750, en los que se trata de polioxietilenos iniciados por metanol con un grupo OH terminal. Los monoalcoholes pueden utilizarse también en mezclas.

En el caso de las monoaminas usadas para la producción del compuesto A que contiene uretdiona se trata de aminas alifáticas, cicloalifáticas y aralifáticas. En el caso de las aminas alifáticas se utilizan aminas lineales, ramificadas o cíclicas con una longitud de cadena de C₂ - C₂₂, tales como por ejemplo etilamina, propilamina, isopropilamina, butilamina, sec y terc-butilamina, 3-metil-1-butanamina, hexilamina, 2-etilhexilamina, octilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, tridecilamina, oleilamina, octadecilamina y las mezclas de aminas C₁₂ - C₂₂ conocidas por el nombre comercial Armeen de Akzo Nobel. Según la invención además de poliolefinaminas tal como por ejemplo poliisobutilenamina también están contenidas preferiblemente polioxialquilenmonoaminas, que contienen grupos óxido de etileno y/u óxido de propileno y que se conocen por el nombre comercial Jeffamine® M 600, M 1000, M 2005 y M 2070 de Huntsman. En el caso de las aminas aralifáticas se trata de productos, tales como por ejemplo bencilamina y furfurilamina. Pero también pueden utilizarse hidrazidas tales como por ejemplo hidrazida del ácido benzoico. Las monoaminas pueden utilizarse también como mezclas, igualmente pueden utilizarse las monoaminas con los monoalcoholes y las monohidrazidas mezcladas en cualquier razón.

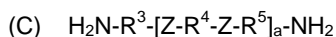
Igualmente, para la producción del compuesto A que contiene uretdiona pueden usarse alcanolaminas. Como ejemplos se mencionan de las mismas en este caso 2-aminoetanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-(2-aminoetoxi)etanol, dietanolamina, 3-(2-hidroxi)etilamino-1-propanol, diisopropanolamina y compuestos alcoxilados en los grupos OH.

La reacción entre el poliisocianato que contiene uretdiona y el monoalcohol se realiza a temperaturas entre 15 y 90°C, preferiblemente entre 20 y 75°C, dado el caso con ayuda de un catalizador, tal como dilaurato de dibutilestano (DBTL). La reacción entre el poliisocianato que contiene uretdiona y la monoamina, y/o la alcanolamina y/o la monohidrazida se realiza a temperaturas entre 15 y 45°C, preferiblemente entre 20 y 30°C. A este respecto la secuencia de la adición de los correactivos es en general aleatoria, el poliisocianato que contiene uretdiona se dispone previamente, dado el caso en un disolvente inerte, y el monoalcohol, la monoamina, la alcanolamina o la monohidrazida se añaden gota a gota. También puede disponerse previamente el monoalcohol, la monoamina, la alcanolamina o la monohidrazida, y el poliisocianato que contiene uretdiona se añade gota a gota. Si el componente A contiene grupos tanto uretano como urea y/o semicarbazida, entonces se hace reaccionar el poliisocianato que contiene uretdiona en primer lugar con el alcohol y después con la amina y/o la monohidrazida. Dado el caso la reacción también puede realizarse en un disolvente inerte, tal como por ejemplo acetato de metoxipropilo, ciclohexano, tolueno, xileno o un compuesto aromático de alto punto de ebullición tal como, por ejemplo, Shellsol A.

Los compuestos monoaminofuncionales de fórmula general (B)



se producen en condiciones conocidas por el experto y pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar una mezcla de ácidos mono y policarboxílicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos, y/o anhídridos de ácidos dicarboxílicos, con diaminas, preferiblemente a temperaturas de desde 100 hasta 250°C, de manera especialmente preferible de 140 a 200°C con separación de agua. La razón de diamina con respecto a ácido policarboxílico con respecto a ácido monocarboxílico asciende a de 3 con respecto a 2 con respecto a 1 a 20 con respecto a 19 con respecto a 1, de manera especialmente preferible de 3 con respecto a 2 con respecto a 1 a 8 con respecto a 7 con respecto a 1. En una forma de realización preferida pueden producirse compuestos de fórmula general (B) haciendo reaccionar en primer lugar el ácido dicarboxílico y/o el anhídrido de ácido dicarboxílico con la diamina a temperaturas de desde 100 hasta 250°C, de manera especialmente preferible de 140 a 200°C con separación de agua para dar un producto de condensación de fórmula general (C)



con un índice de amina de desde preferiblemente 5 hasta 180 y de manera especialmente preferible desde 15 hasta 100, con respecto al 100% de sustancia activa y haciendo reaccionar a continuación a temperaturas de desde 100 hasta 250°C, de manera especialmente preferible de 140 a 200°C, el compuesto (C) con el ácido monocarboxílico con separación de agua para dar el compuesto (B), presentando este producto de condensación un índice de amina

de desde preferiblemente 3 hasta 80 y de manera especialmente preferible desde 8 hasta 50, con respecto al 100% de sustancia activa.

En el caso de las diaminas se trata preferiblemente de diaminas primarias alifáticas, aromáticas y aralifáticas, tales como por ejemplo etilendiamina, neopentanodiamina, 1,2- y 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina, 1,6-hexametilendiamina (también como disolución en agua), 1,8-octametilendiamina, 1,12-dodecametilendiamina, ciclohexildiamina, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, isoforodiamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4,11-dioxatetradecano-1,14-diamina, 4,7,10-trioxadecano-1,13-diamina, polioxialquileno-diaminas, que contienen grupos óxido de etileno y/u óxido de propileno, dispuestos estadísticamente o por bloques, presentan un peso molecular promedio en número de desde 148 hasta 4000 g/mol y pueden obtenerse por ejemplo como Jeffamine® D 230, D 400, D 2000, D 4000 y Jeffamine® ED 600, ED 900, ED 2003 y EDR 148 de Huntsman, politetrahidrofuranodiaminas tales como por ejemplo bis(3-aminopropil)politetrahidrofurano 350, 750, 1100 y 2100 (los números indican el peso molecular aproximado), 4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-diaminodifenilsulfona así como para- y meta-xililendiamina. Preferiblemente se utilizan 1,6-hexametilendiamina, 1,8-octametilendiamina y meta-xililendiamina. También pueden usarse aminas de tipo $H_2N-R-NR-R-NH_2$, en las que R representa independientemente alquilo (C_1-C_{18}) o alcoxilo (C_1-C_4). Un ejemplo de esto es la N,N'-bis-(3-aminopropil)metilamina. Pero también pueden utilizarse dihidrazidas tales como por ejemplo dihidrazida del ácido oxálico, dihidrazida del ácido succínico o dihidrazida del ácido adípico. La utilización de mezclas de las diaminas, también con las dihidrazidas, también es posible. Las diaminas pueden utilizarse también como compuestos de carbonato, que durante la reacción de condensación reaccionan con los ácidos policarboxílicos con separación de agua y separación de CO_2 para dar las agrupaciones amida preferidas según la invención.

En el caso de los ácidos policarboxílicos se trata preferiblemente de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con al menos 2, de manera especialmente preferible de 3 a 40 átomos de C. Ejemplos de tales ácidos policarboxílicos son ácido adípico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido azelaico, diácido undecanoico, ácido 1,11-undecanodicarboxílico, diácido dodecanoico, diácido hexadecanoico, diácido docosanoico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tereftálico o ácido isoftálico, utilizados solos o en mezclas. Los anhídridos ácidos tales como anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido glutámico, anhídrido de ácido ftálico y anhídrido del ácido succínico, que dado el caso están modificados con grupos alquilo o alquileno, tal como por ejemplo anhídrido del ácido dodecenilsuccínico, también se abarcan por la invención. También pueden usarse ácidos policarboxílicos poliméricos tales como, por ejemplo, el ácido dicarboxílico del polibutadieno así como ácidos policarboxílicos hidroxifuncionales tales como, por ejemplo, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido hidroxiftálico. También se abarcan ácidos oxidicarboxílicos tales como diácido 3,6,9-trioxiundecanoico y diácidos poliglicólicos. Los ácidos grasos dimerizados, conocidos por el experto como ácidos diméricos, con una longitud de carbonos de 36 átomos de C se prefieren de manera muy especial. Estos ácidos diméricos pueden presentar tanto un contenido en monómeros reducido (habitualmente < 8 por ciento en peso), como un porcentaje de no más del 25 por ciento en peso de ácido trimérico.

En el caso de los ácidos monocarboxílicos se trata de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, de mono a poliinsaturados, lineales y ramificados, tales como por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valerianico, ácido isovalerianico, ácido caprónico, ácido enántico, ácido caprónico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melísico, ácido lauroleico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido petroselinico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido vaccénico, ácido erúxico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido araquidónico, ácido clupanodónico, ácido ricinénico, ácido α -eleosteárico, ácido α -parinárico, ácido graso de aceite de coco, ácido graso de aceite de pepita de palma, ácido graso de aceite de coco/pepita de palma, ácido graso de aceite de palma, ácido graso de aceite de semilla de algodón, ácido graso de aceite de cacahuete, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de girasol, ácido grado de aceite de colza y ácido graso de sebo. También se usan ácidos cetocarboxílicos tal como, por ejemplo, aceite de oiticica, así como ácidos monocarboxílicos aromáticos tal como, por ejemplo, ácido benzoico. Como representantes de los ácidos hidroxicarboxílicos se mencionan, por ejemplo, ácido glicólico, ácido 5-hidroxi valerianico, ácido 6-hidroxicaprónico, ácido graso de ricinol, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidecanoico o ácido 4-hidroxidecanoico. También pueden utilizarse mezclas de los ácidos monocarboxílicos.

Los ácidos mono o policarboxílicos pueden sustituirse parcialmente por mono o diisocianatos y las diaminas parcialmente por dioles, pudiendo aparecer entonces grupos éster, uretano y/o urea además de las agrupaciones amida preferidas en los compuestos de fórmulas generales (B) y (C).

En el caso de los dioles se trata, solos o en mezclas, preferiblemente de polioxialquilendioles, polioxialquenioldioles, que dado el caso están modificados con grupos alquilo y/o alcoxilo (C_1-C_4), de poliesterdioles, poliesterpolioxialquilendioles mixtos, polilactonodioles, polioxialquilenpolilactonodioles mixtos, policarbonatodioles, poliolefinodioles, poliactilodioles, bisfenol A-dioles alcoxilados, de dioles de tipo α - ω -dihidroxialquilenxiloxanos así

como sus compuestos alcoxilados con un peso molecular promedio M_n de desde 250 hasta 5000 g/mol.

5 Como diisocianatos pueden utilizarse preferiblemente diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o sus mezclas. Ejemplos de tales diisocianatos son 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno, 1,10-diisocianato de decametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de m-fenileno, 2,6-diisocianato de toluileno, 2,4-diisocianato de toluileno y sus mezclas, diisocianato de p y m-xilileno, 1,5-diisocianato de naftileno, diisocianato de isoforona, 4-4'-diisocianatodiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetil-bisfenileno, 3,3'-dimetil-diisocianatodifenilmetano, las mezclas isoméricas 2,4' y 4-4'-diisocianatodifenilmetano y diisocianato dimérico C_{36} .

10 Para la producción de los compuestos de biuret según la invención de estructura general A-B se hacen reaccionar las uretdionas de fórmula general A y los compuestos monoaminofuncionales de fórmula general B a una temperatura de reacción de entre 60 y 120°C, de manera especialmente preferible entre 75 y 90°C. A este respecto se selecciona la razón de los componentes A y B de tal manera que para 1 mol de compuesto A se utilizan entre 0,8 moles y 1,2 moles, preferiblemente entre 0,9 moles y 1,1 moles, de manera especialmente preferible 1 mol de compuesto B. La reacción puede realizarse con o sin disolvente. Como disolventes son adecuados todos los disolventes alifáticos, aromáticos, próticos y apróticos tales como, por ejemplo, acetato de metoxipropilo, ciclohexano, tolueno, xileno o disolventes de alto punto de ebullición tales como, por ejemplo, Shellsol A o Exxsol D 15 40. La N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona, pero también alcoholes tales como etanol, propanol, i-butanol o butilglicol también son adecuados. También puede realizarse la adición en un poliéter tal como, por ejemplo, polipropilenglicol 600 (el número indica el peso molecular aproximado) como disolvente. También pueden usarse mezclas de disolventes. 20

25 Por lo demás la presente invención se refiere al uso de los compuestos de biuret según la invención de estructura general A-B o de los compuestos de biuret obtenidos mediante el procedimiento según la invención de estructura general A-B como aditivos de control de la reología, en particular en esmaltes que contienen disolventes y libres de disolventes a base de aglutinantes tales como, por ejemplo, poliuretanos (1 K y 2K), poliacrilatos, resinas de poliéster, alquídicas y epoxídicas, plastisoles y organosoles de PVC, recubrimientos de base de epóxido y resinas de poliéster insaturadas. Por esmaltes pueden entenderse también esmaltes de uñas, tal como se describen, por ejemplo, en la patente US 6.156.325.

30 La cantidad de utilización de los compuestos de biuret según la invención de estructura general A-B asciende a del 0,05 al 5,0% en peso de sustancia activa, preferiblemente del 0,1 al 3,0% en peso de sustancia activa y de manera especialmente preferible del 0,2 al 2,0% en peso de sustancia activa, con respecto al peso de la formulación total.

Un objeto adicional de la invención son composiciones poliméricas endurecidas y no endurecidas que contienen uno o varios de los compuestos de biuret según la invención de estructura general A-B o de los compuestos de biuret obtenidos mediante el procedimiento según la invención de estructura general A-B.

A continuación se explica más detalladamente la invención mediante ejemplos de realización.

35 **Producción del componente A según la invención:**

Ejemplo 1:

40 En un matraz de 3 bocas de 1 litro con agitador, refrigerador de reflujo y termómetro se introducen a temperatura ambiente 195,0 g (0,5 moles) de hexametilendiisocianato-uretdiona (Desmodur® N3400 de la empresa Bayer, contenido en NCO = 21,5%) y 138,2 g (1,0 moles) de monofenil éter de etilenglicol y se calientan hasta 70°C. La reacción se lleva a cabo hasta que el contenido en NCO sea inferior al 0,1%. Entonces se enfría hasta 50°C.

Tabla 1:

Componentes A:		
Ejemplo	Uretdiona	Componentes de amina/alcohol
2	hexametilendiisocianato-uretdiona	decanol
3	hexametilendiisocianato-uretdiona	alcohol olefílico

(continuación)

4	hexametildiisocianato-uretdiona	poliglicol M 350
5	hexametildiisocianato-uretdiona	bencilamina
6	hexametildiisocianato-uretdiona	tridecilamina
7	hexametildiisocianato-uretdiona	Jeffamine® M 600
8	hexametildiisocianato-uretdiona	Jeffamine® M 1000
9	hexametildiisocianato-uretdiona	poliglicol M 500 / tridecilamina (razón 1 : 1)
Leyenda 1:		
Jeffamine® M 600: OE/OP-poliéter monoaminofuncional (OE:OP = 1:9), Mn - 600 g/mol, de Huntsman		
Jeffamine® M 1000: OE/OP-poliéter monoaminofuncional (OE:OP = 19:3), Mn - 1000 g/mol, de Huntsman		
poliglicol M 350, 500: OE-poliéter monohidroxifuncional iniciado por metanol, Mn - 350 ó 500 g/mol de Clariant		

Producción del componente B según la invención:**5 Ejemplo 10:**

En un matraz de 3 bocas de 1 litro con agitador, separador de agua y termómetro se pesan sucesivamente 227,8 g (0,4 moles) de ácido dimérico Pripol™ 1009 (ácido graso dimerizado, hidratado, Uniqema, con como máximo un 1% de ácido trimérico), 69,6 g (0,6 moles) de hexametildiamina y 152,1 g de Exxsol D40 (hidrocarburo desaromatizado, ExxonMobil Chemical) y se calentaron lentamente hasta 170°C. El agua que se libera lentamente durante la reacción se separa de manera azeotrópica a través del separador de agua. El producto de condensación presenta un índice de amina de 51. A continuación se añaden 57,6 g (0,2 moles) de ácido graso de aceite de talol (mezcla de ácidos monocarboxílicos con un elevado contenido en ácido oleico y linoleico y aproximadamente un 2% de ácidos resínicos (ácido abiótico), Arizona Chemical GmbH) y el agua que se libera durante esta reacción se separa de manera azeotrópica a través del separador de agua. Este producto de condensación presenta un índice de amina de 22,7. Después se enfría la mezcla de reacción hasta 50°C.

Tabla 2:

Componentes B:				
Ejemplo	Diamina a	Ácido dicarboxílico b	Ácido monocarboxílico c	Razón molar a:b:c
11	hexametildiamina	Pripol™ 1006	ácido graso de talol	6 : 5 : 1
12	hexametildiamina	Pripol™ 1009	ácido heptanoico	7 : 6 : 1
13	hexametildiamina	Pripol™ 1013	ácido 12-hidroxiesteárico	5 : 4 : 1
14	octametildiamina	Empol® 1062	ácido esteárico	3 : 2 : 1
15	m-xililendiamino	Pripol™ 1017	ácido graso de talol	6 : 5 : 1
16	Jeffamine® ED 600	ácido adípico	ácido esteárico	4 : 3 : 1

(continuación)

Componentes B:				
Ejemplo	Diamina a	Ácido dicarboxílico b	Ácido monocarboxílico c	Razón molar a:b:c
17	Jeffamine® D 230	ácido adípico / Pripol™ 1006 razón 1 : 2	ácido graso de talol	5 : 4 : 1
18	hexametildiamina	Pripol™ 1006	ácido acético	3 : 2 : 1
19	hexametildiamina / m-xililendiamina (razón 2 : 3)	Empol® 1012	ácido oleico	4 : 3 : 1

Leyenda 2:

Pripol™ 1006: ácido graso dimerizado (con como máximo un 4% de ácido trimérico), hidratado, de Uniqema

Pripol™ 1009: ácido graso dimerizado (con como máximo un 1% de ácido trimérico), hidratado, de Uniqema

Pripol™ 1013: ácido graso dimerizado (con como máximo un 4% de ácido trimérico), de Uniqema

Pripol™ 1017: ácido graso dimerizado (con como máximo un 22% de ácido trimérico), de Uniqema

Empol® 1062: ácido graso dimerizado (con como máximo un 3,5% de ácido policarboxílico), parcialmente hidratado, de Cognis

Empol® 1012: ácido graso dimerizado (con como máximo un 5% de ácido policarboxílico), hidratado, de Cognis

Jeffamine® ED 600: OE/OP-poliéter diaminofuncional (OE:OP = 9:3,6), Mn - 600 g/mol, de Huntsman

Jeffamine® D 230: OP-poliéter diaminofuncional, Mn - 230 g/mol, de Huntsman

Producción de los aductos de biuret según la invención:**5 Ejemplo 20:**

En un matraz de 3 bocas de 1 litro con agitador, refrigerador de reflujo y termómetro se pesan a temperatura ambiente sucesivamente 66,6 g (0,1 moles) del producto de adición del ejemplo 1 y 247,1 g (0,1 moles; índice de amina = 22,7) del producto de condensación del ejemplo 10 y se calientan hasta 85°C. Se agita la mezcla de reacción hasta que el índice de amina sea inferior a 1. Entonces se diluye el producto con i-butanol hasta un cuerpo sólido del 30%.

10

Tabla 3:

Aductos de biuret:		
Ejemplo	Componente A	Componente B
21	ejemplo 2	ejemplo 19

(continuación)

Aductos de biuret:		
Ejemplo	Componente A	Componente B
22	ejemplo 4	ejemplo 11
23	ejemplo 7	ejemplo 15
24	ejemplo 8	ejemplo 13
25	ejemplo 9	ejemplo 14

Resultados desde el punto de vista de la técnica de aplicación:

- 5 Formulación de esmalte blanco: Worléekyd S 365 esmalte blanco, 64% de aglutinante, 20% de TiO₂

Worléekyd S 365, 70% en K 030	34,4
Disperbyk® 110	0,6
RKB-2 (TiO ₂)	20,0
BYK 066	0,3

Dispersión: 30 min. Dispermat, 50°C, 8500 U./min. Disco de teflón de 4 cm

Nuodex Combi APB	4,5
Borchi Nox M2	0,2
K 030	10,4
	100

Leyenda 3:

Worléekyd S 365: resina alquídica rica en aceite, de secado al aire, de la empresa Worlée

Disperbyk® 110: aditivo de reticulación y dispersión (disolución de un copolímero con grupos ácidos) de la empresa BYK-Chemie

RKB-2: pigmento blanco (dióxido de titanio) de BAYER AG

BYK 066: antiespumante de silicona de la empresa BYK-Chemie

Nuodex Combi APB: secadora de combinación de Sasol Servo BV

Borchi Nox M2: agente que evita la formación de películas (metiletilcetoxima) de la empresa Borchers

K 030: mezcla de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos en el intervalo de C₈ - C₁₁, de Solvadis Deutschland

Dosificación de aditivo: 1% en peso de sustancia activa, con respecto al peso de la composición total

ES 2 377 944 T3

(continuación)

Introducción: añadir el aditivo con agitación con el Dispermat, disco dentado de 2,5 cm, 1200 U./min., 2 min.

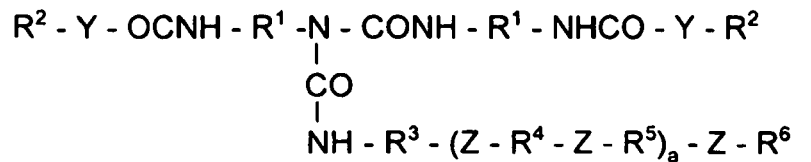
- 5 Comprobación: Examen de la eficacia reológica en forma del límite de descolgamiento. Para ello se aplican los sistemas de esmalte aditivados con la rasqueta graduada de 50 - 500 μm y 550 - 1000 μm sobre tarjetas de contraste 2801 de BYK Gardner con un banco de extensión automático de BYK Gardner (velocidad 3 cm/s). Las tarjetas de contraste se secan suspendidas en vertical. La resistencia a la fluidez se determina en húmedo en μm . Ésta es la medida de la eficacia reológica. Los resultados se exponen en la tabla 4.

Tabla 4:

Aditivo	Límite de descolgamiento [μm]
Control (sin aditivo)	150
BYK 411 1	450
Ejemplo 20	900
Ejemplo 21	550
Ejemplo 22	800
Ejemplo 23	650
Ejemplo 24	1000
Ejemplo 25	750
Leyenda 4: BYK 411: Aditivo de reología líquido de la empresa BYK-Chemie	

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de biuret de fórmula general idealizada



en la que

5 R^1 representa un resto alquileo (C_1-C_{22}), alquenileno (C_3-C_{22}), cicloalquileo (C_5-C_{15}), arileno, aralquileo (C_7-C_{12}), un resto polioxialquileo o representa un resto poliéster,

R^2 representa un resto alquilo (C_1-C_{22}), hidroxialquilo (C_1-C_{22}), alquenilo (C_3-C_{18}), arilo, aralquilo (C_7-C_{12}) o cicloalquilo (C_5-C_{12}), un resto hidroxilo, alcoxilo (C_1-C_{22}), cicloalcoxilo (C_5-C_{12}) o aralcoxi (C_7-C_{12})-polioxialquileo, un resto poliéster iniciado por alcanol (C_1-C_{22}), cicloalcanol (C_5-C_{12}) o aralcanol (C_7-C_{12}) o un resto poliéster iniciado por alcoxilo (C_1-C_{22}), cicloalcoxilo (C_5-C_{12}) o aralcoxi (C_7-C_{12})-polioxialquileo,

Y representa restos iguales o diferentes O, NH, CO-NH-NH o NH-NH-CO

R^3 , R^4 y R^5 representan independientemente entre sí un resto alquileo (C_2-C_{40}), alquenileno (C_3-C_{40}), cicloalquileo (C_5-C_{40}), arileno, aralquileo (C_7-C_{40}) o polioxialquileo o representa un resto poliéster,

15 R^6 representa un resto alquilo (C_1-C_{30}), alquenilo (C_3-C_{22}), hidroxialquilo e hidroxialquenilo, cicloalquilo (C_4-C_{13}), arilo o aralquilo (C_7-C_{12}),

Z representa uno o varios de los siguientes grupos COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH y

a representa un número de 1 a 19.

2. Compuestos de biuret según la reivindicación 1, caracterizados porque R^1 representa un resto hexametileno.

20 3. Compuestos de biuret según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque R^2 representa un resto alquilo (C_1-C_{22}) o un resto alcoxi (C_1-C_{22})-polioxialquileo.

4. Compuestos de biuret según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque los restos R^3 y R^5 representan independientemente entre sí un resto alquileo (C_2-C_{18}), aralquileo (C_7-C_{15}), de manera especialmente preferible presentan un resto alquileo (C_2-C_{12}), aralquileo (C_7-C_{12}), de manera muy especialmente preferible presentan un resto alquileo (C_2-C_8), aralquileo (C_7-C_9), tal como por ejemplo un resto hexametileno, octametileno o m-xilileno.

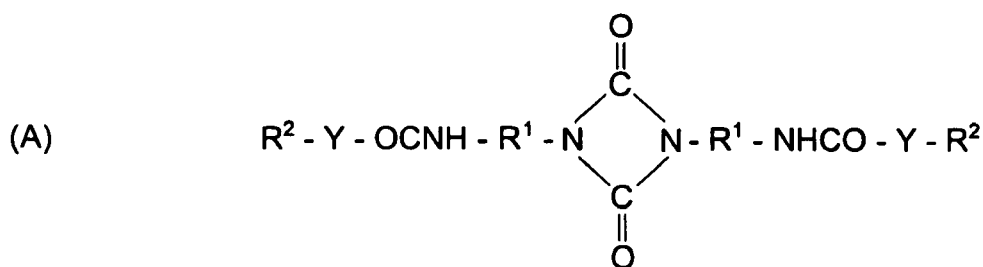
25 5. Compuestos de biuret según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque R^4 representa un resto alquileo (C_2-C_{40}), alquenileno (C_3-C_{40}), cicloalquileo (C_5-C_{40}), arileno o aralquileo (C_7-C_{40}), preferiblemente representan un resto alquileo ($C_{30}-C_{40}$), alquenileno ($C_{30}-C_{40}$), cicloalquileo ($C_{30}-C_{40}$), arileno o aralquileo ($C_{30}-C_{40}$).

6. Compuestos de biuret según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque R^6 representa un resto alquilo (C_1-C_{30}) o un resto alquenilo (C_3-C_{22}).

30 7. Compuestos de biuret según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque Z representa NHCO o CONH.

8. Compuestos de biuret según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque a = de 2 a 7.

9. Procedimiento para la producción de compuestos de biuret según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados porque se hacen reaccionar uretdionas de fórmula general idealizada (A)



en la que R^1 representa un resto alquileo (C_1-C_{22}), alquenileno (C_3-C_{22}), cicloalquileo (C_5-C_{15}), arileno, aralquileo (C_7-C_{12}), un resto polioialquileo o representa un resto poliéster,

5 R^2 representa un resto alquilo (C_1-C_{22}), hidroxialquilo (C_1-C_{22}), alquenilo (C_3-C_{18}), arilo, aralquilo (C_7-C_{12}) o cicloalquilo (C_5-C_{12}), un resto hidroxilo, alcoxilo (C_1-C_{22}), cicloalcoxilo (C_5-C_{12}) o aralcoxi (C_7-C_{12})-polioialquileo, un poliéster iniciado por alcohol (C_1-C_{22}), cicloalcohol (C_5-C_{12}) o aralcohol (C_7-C_{12}) o un poliéster iniciado por alcoxilo (C_1-C_{22}), cicloalcoxilo (C_6-C_{12}) o aralcoxi (C_7-C_{12})-polioialquileo,

Y representa restos iguales o diferentes O, NH, CO-NH-NH o NH-NH-CO,

con compuestos monoaminofuncionales de estructura general idealizada (B)



en la que R^3 , R^4 y R^5 representan independientemente entre sí un resto alquileo (C_2-C_{40}), alquenileno (C_3-C_{40}), cicloalquileo (C_5-C_{40}), arileno, aralquileo (C_7-C_{40}) o polioialquileo o representan un resto poliéster,

R^6 representa un resto alquilo (C_1-C_{30}), alquenilo (C_3-C_{22}), hidroxialquilo e hidroxialquenilo, cicloalquilo (C_4-C_{13}), arilo o aralquilo (C_7-C_{12}),

15 Z representa uno o varios de los siguientes grupos COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH y a representa un número de 1 a 19.

10. Uso de compuestos de biuret según las reivindicaciones 1 a 8, como agentes para el control de la reología.

11. Uso de compuestos de biuret según las reivindicaciones 1 a 8, para la tixotropización de sistemas de recubrimiento, como agentes antidescolgamiento y/o agentes antisedimentación.