

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 634**

51 Int. Cl.:  
**C09D 5/04** (2006.01)  
**C08G 18/80** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04740880**  
96 Fecha de presentación: **08.07.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1641888**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

54 Título: **Derivados de aminoácidos y su uso como agente de control del descolgamiento**

30 Prioridad:  
**08.07.2003 EP 03077152**  
**03.02.2004 EP 04075341**  
**11.02.2004 US 543387 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.06.2012**

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/Representante:  
**Amat Rodriguez, Pablo**

ES 2 383 634 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**

Derivados de aminoácidos y su uso como agente de control del descolgamiento

**5 Descripción**

La invención se refiere al uso como agente de control del descolgamiento (SCA) en composiciones de recubrimiento de agentes de modificación de la reología que pueden obtenerse haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con uno o más derivados de aminoácidos ópticamente activos.

Se han mencionado en la bibliografía agentes de gelificación de tipo bis-urea basados en diisocianato y aminoácidos. Por ejemplo, L.A. Estroff y A.D. Hamilton en *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, Vol. 39, n.º19, págs. 3447-3450, dan a conocer hidrogelificadores de tipo bis-urea basados en un diisocianato de alquilo lineal y monoéster de ácido L-glutámico. De manera similar, A.J. Carr, R. Melendez, S.J. Geib, y A.D. Hamilton en *Tetrahedron Letters*, 1998, Vol. 39, págs. 7447-7450, dan a conocer gelificadores de tipo bis-urea basados 1,4-diisocianatos de xilileno y ésteres de terc-butilo de L-alanina, L-fenilalanina y L-valina. Estos compuestos de bis-urea forman geles en una variedad de disolventes orgánicos.

También se conoce bien el uso de SCA en composiciones de recubrimiento. Por ejemplo, el documento US 4.311.622 da a conocer composiciones de recubrimiento tixotrópicas preparadas a partir de un aglutinante y un agente de control del descolgamiento 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 producen apenas ningún descolgamiento en la formación de películas de recubrimiento gruesas.

El documento JP 2003/183583 da a conocer un agente antidescolgamiento para un material de recubrimiento no acuoso compuesto por una poliamida, un poliéster o un poliuretano, que puede obtenerse haciendo reaccionar un ácido graso dimerizado con grupos dimetil o dietilamino.

El documento US2002/082324 da a conocer una resina de aminoformaldehído tixotrópica que puede obtenerse haciendo reaccionar un compuesto poliisocianato-funcional con un compuesto monoamina-funcional o a la inversa un compuesto monoisocianato-funcional con un compuesto poliamina-funcional en presencia de la resina de aminoformaldehído para formar el compuesto urea-funcional entrelazado con la resina.

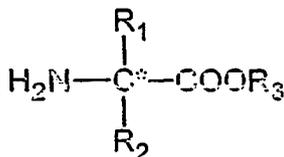
Son extensivas las exigencias para el uso satisfactorio de un agente de modificación de la reología como agente de control del descolgamiento en composiciones de recubrimiento. Preferiblemente, un agente de control del descolgamiento puede combinar bajas viscosidades a una tensión de corte alta y media (>5 Pa) con alta viscosidad a tensiones de corte que corresponden a las creadas por la gravedad en capas de recubrimiento húmedas sobre sustratos no horizontales (<1 Pa), es necesario que el carácter tixotrópico muestre una recuperación de la viscosidad dependiente del tiempo después de pulverizar en una ventana específica con el fin de combinar un comportamiento antidescolgamiento eficaz con un buen rendimiento de nivelación, y la variación de este carácter con el nivel de disolvente, el grosor de capa o el ángulo del sustrato con las necesidades verticales para que sea favorable para crear robustez con respecto al equilibrio nivelación-descolgamiento. Cuando se cura la estructura reológica en una formulación de recubrimiento, su estabilidad debe mantenerse en el ciclo de curado, de modo que se mantenga un buen control sobre el descolgamiento mientras que se permite la mejor nivelación global. La cantidad de disolvente necesaria para permitir la aplicación, por ejemplo mediante pulverización, no debe elevarse excesivamente por la presencia de un agente de control del descolgamiento. Además, cualquier agente de control de la reología usado debe tener un rendimiento reológico que permita el almacenamiento a lo largo del tiempo sin un cambio irreversible.

Aparte del rendimiento reológico, también el rendimiento óptico (el efecto sobre el aspecto de recubrimiento distinto a a través de descolgamiento o nivelación) es de suma importancia. Esto implica que cualquier aditivo de control del descolgamiento debe ser lo suficientemente fino como para no crear ninguna perturbación visible (como sobresalir fuera de la película) cuando se aplica en películas delgadas. Especialmente para aplicaciones de recubrimiento transparente, también implica que no debe estar presente ninguna opacidad ni turbidez detectable después de la finalización del ciclo de curado, y también que no debe resultar ninguna formación de color por su presencia. De nuevo, también estas características no deben cambiar irreversiblemente con el tiempo de almacenamiento. Por supuesto, con el fin de limitar los costes y no interferir con otras propiedades de recubrimiento, se preferirían agentes de control del descolgamiento eficientes que puedan hacer su trabajo a bajas concentraciones.

Aunque se conocen muchos agentes de control de la reología, pocos pueden cumplir con todas las exigencias enumeradas anteriormente. Especialmente para aplicaciones en composiciones de recubrimiento en las que se usan temperaturas de curado relativamente bajas (por ejemplo, inferiores a 100°C) y formulaciones que no contienen aditivos o agentes de curado derivados de formaldehído (como, por ejemplo, en sistemas de curado de isocianato-poliol ampliamente usados) o sistemas basados en resinas acrililo-funcionales que van a curarse a través de química de radicales), existe una necesidad de buenos agentes de control del descolgamiento que combinen un comportamiento antidescolgamiento eficaz con propiedades ópticas perfectas.

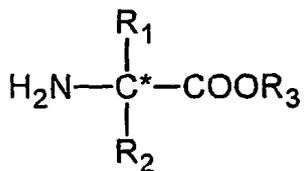
Sorprendentemente, se ha encontrado que una clase específica de compuestos de urea puede ofrecer el rendimiento reológico y óptico en un amplio intervalo de temperaturas que se necesita para su uso como SCA en composiciones de recubrimiento.

- 5 Por consiguiente, la presente invención se refiere al uso como SCA en composiciones de recubrimiento de un agente de modificación de la reología que puede obtenerse haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con uno o más aminoácidos ópticamente activos, ésteres y/o sales de los mismos de fórmula (I)



- 10 sin ser una mezcla racémica, en la que cada uno de  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  se selecciona independientemente de hidrógeno e hidrocarbilo lineal, cíclico o ramificado, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, o grupo que contiene heteroátomos, siendo diferente cada uno de  $R_1$  y  $R_2$  de manera que el átomo de carbono  $C^*$  es un centro quiral. Más adelante en el presente documento, "aminoácidos, ésteres y/o sales de los mismos" se denominan también "derivados de aminoácidos".

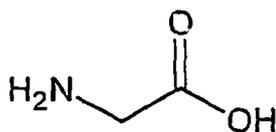
- Mediante la característica "uso como SCA en composiciones de recubrimiento" quiere decirse un método para preparar composiciones de recubrimiento que tienen las propiedades de control del descolgamiento deseadas que implican la etapa de incorporar un agente de modificación de la reología de la presente invención. Preferiblemente, el SCA que se usa en dicha etapa es un agente de modificación de la reología que puede obtenerse haciendo reaccionar un poliisocianato convencional con un éster de aminoácidos ópticamente activos de fórmula (I)



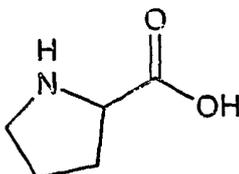
- 25 en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son tal como se definieron anteriormente.

- Se obtienen SCA particularmente preferidos según la primera realización de la invención si se hacen reaccionar uno o más derivados de aminoácidos ópticamente activos 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 tales como uretdionas y biurets o isocianuratos triméricos correspondientes), poliisocianatos de arilo, aralquilo y ciclohexileno sustituidos o no sustituidos.

- Opcionalmente, puede estar presente una pequeña cantidad de uno o más compuestos adicionales que pueden influir en las propiedades de cristalización del producto final, tales como derivados de aminoácidos reactivos que difieren de los compuestos principales en el SCA y/u otras aminas (incluyendo aminas polifuncionales), o un reactante de isocianato de desvío, durante la reacción para preparar un agente de modificación de la reología para su uso como SCA. Derivados de aminoácidos particularmente preferidos para tal fin son



- 40 glicina (Gly),



prolina (Pro) y ésteres de las mismas.

5 El uso del prefijo "poli" para poliisocianatos indica que al menos dos de las funcionalidades mencionadas están presentes en el compuesto "poli" respectivo. Se observa que se prepara cuando un producto de poliurea, es decir, el producto de reacción de ésteres de aminoácidos con un poliisocianato, es preferible preparar un producto de diurea o triurea.

10 En una realización preferida de la invención en la que se preparan los productos de poliurea, es posible preparar productos de poliurea con las fórmulas generales X-[urea-centro quiral]<sub>n</sub>, siendo X el grupo de unión de la molécula y siendo n el número de restos [urea-centro quiral] (n es 2 o más), preferiblemente en las que n es 2-5, más preferiblemente en las que n es 2 ó 3, lo más preferiblemente en las que n es 2.

15 Se observa que en esta descripción el término general "agente(s) de modificación de la reología" se usa para indicar agentes de modificación de la reología adecuados para su uso como SCA en composiciones de recubrimiento.

También se observa que aunque se usa al menos un derivado de aminoácido ópticamente activo, el producto de reacción final obtenido no es ópticamente activo necesariamente. El producto final puede estar en la forma d, l y/o meso.

20 Si R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> de la fórmula (I) es un hidrocarbilo, el hidrocarbilo se selecciona preferiblemente de manera independiente del grupo que consiste en alilo, arilo, aralquilo y alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> lineales, cíclicos o ramificados, sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados, que contienen opcionalmente heteroátomos, que satisfacen las condiciones mencionadas anteriormente, más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> lineal o ramificado, incluso más preferiblemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado, y lo más preferiblemente el hidrocarbilo es un grupo metilo o etilo.

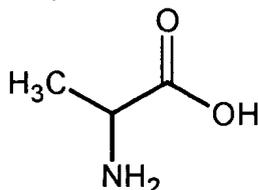
30 En una realización preferida, uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es hidrógeno y el otro es un hidrocarbilo seleccionado de uno de los grupos C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> indicados anteriormente. Si R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> es un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> que contiene heteroátomos, está preferiblemente en forma de una unidad de éter. Opcionalmente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden tomarse junto con el átomo de carbono quiral C\* al que están unidos y forman un anillo sustituido o no sustituido que contiene de 4 a 8 átomos de carbono, siempre que dicho anillo sea tal que se mantenga la quiralidad en el átomo de carbono C\*.

35 Si están presentes, los sustituyentes en R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> y en el anillo mencionado anteriormente se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo, arilo, alcoxilo, hidroxilo, amina (preferiblemente no primaria), ácido carboxílico, éster, ácido fosfónico, éster fosfónico, ceto, cetimina, uretano, alofanato, amida, tiol, imidazol, indol, guanidina, alquilsulfuro y urea, lo más preferiblemente de grupos alquilo o alcoxilo.

40 Si R<sub>3</sub> es un hidrocarbilo tal como se definió anteriormente, se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> lineales, cíclicos o ramificados, sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados, que contienen opcionalmente heteroátomos; más preferiblemente, R<sub>3</sub> se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, que contiene opcionalmente heteroátomos aún más preferiblemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, éter y/o, (poli)alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> opcionalmente esterificado, y lo más preferiblemente del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal y alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal opcionalmente alcoxilado. Si está alcoxilado, se prefiere usar compuestos etoxilados, propoxilados y/o butoxilados.

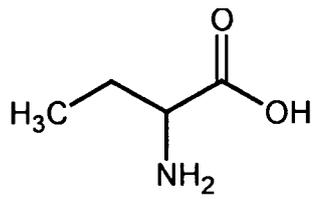
50 Si están presentes, los sustituyentes en R<sub>3</sub> se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en monoéter-alcohol y compuestos alcoxilados.

En una realización preferida, el agente de modificación de la reología según la invención se obtiene haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con uno o más derivados de aminoácidos ópticamente activos de fórmula (I), preferiblemente en su configuración que se produce de manera natural, seleccionados del grupo que consiste en:

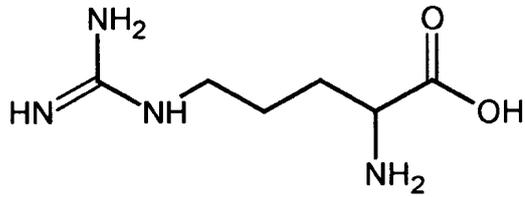


alanina (Ala),

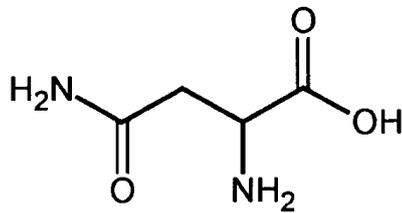
55



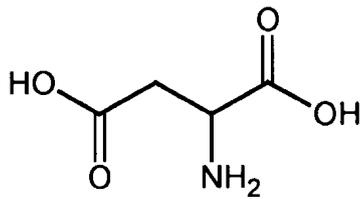
ácido aminobutírico (Abu),



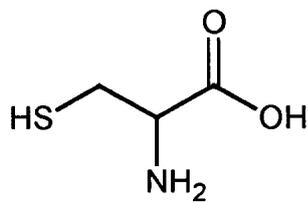
arginina (Arg),



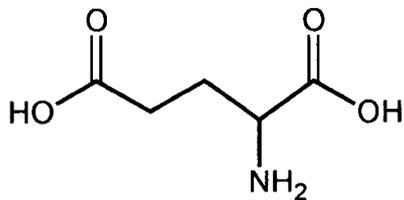
asparagina (Asn),



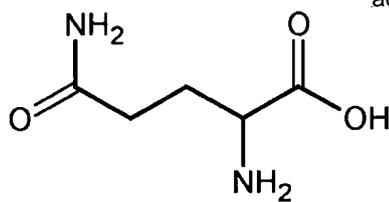
ácido aspártico (Asp),



cisteína (Cys),



ácido glutámico (Glu),

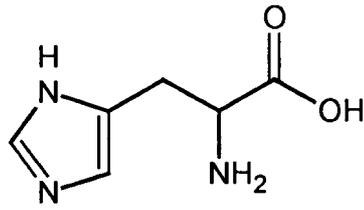


glutamina (Gln),

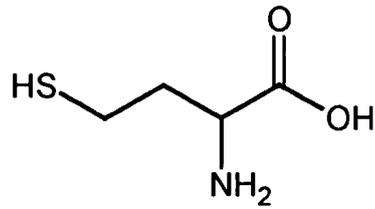
5

10

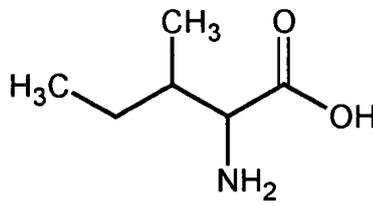
15



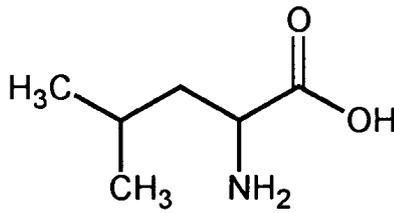
histidina (His),



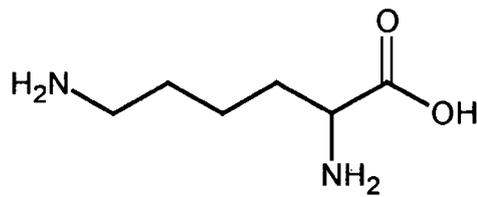
homocisteína (Hcy),



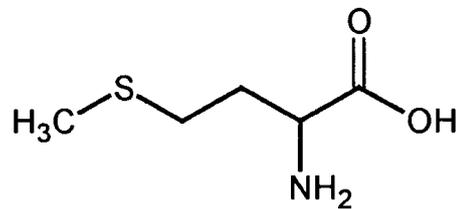
isoleucina (Ile),



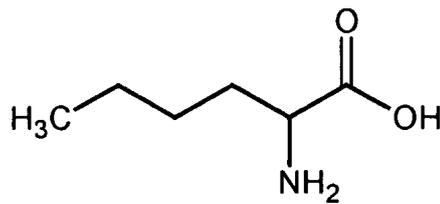
leucina (Leu),



lisina (Lys),



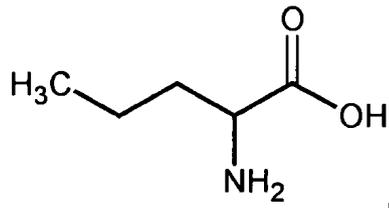
metionina (Met),



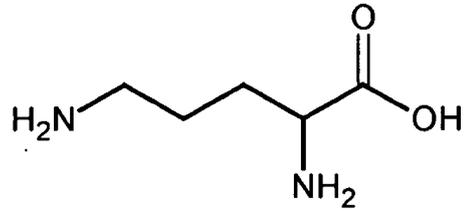
norleucina (Nle),

5

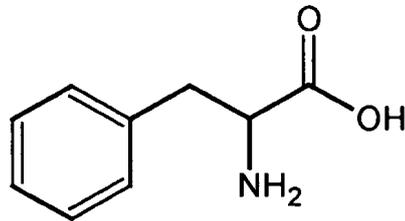
10



norvalina (Nva),

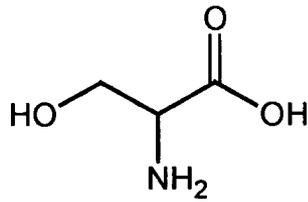


ornitina (Orn),

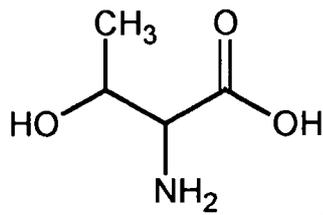


fenilalanina (Phe),

5

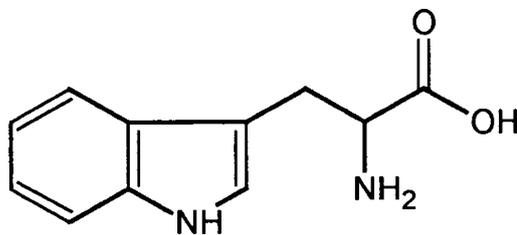


serina (Ser),

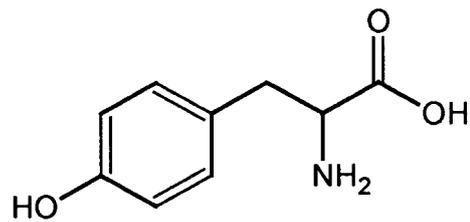


treonina (Thr),

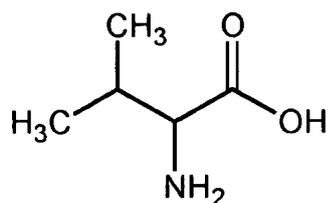
10



triptófano (Trp),



tirosina (Tyr),



valina (Val),

derivados de éster y sales de los mismos.

5 Los poliisocianatos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en poliisocianatos de aralquileo 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, aralquileo y ciclohexileno sustituidos o no sustituidos. Los poliisocianatos contienen 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 alifático simétrico o de ciclohexileno. Ejemplos adecuados de diisocianatos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI),  $\omega,\omega'$ -diisocianato de dipropil éter, diisocianato de tiodipropilo, 1,4-diisocianato de trans-ciclohexilo, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,5-dimetil-(2,4- $\omega$ -diisocianatoetil)benzeno, 1,5-dimetil-(2,4- $\omega$ -diisocianatoetil)benzeno, 1,3,5-trimetil-(2,4- $\omega$ -diisocianatoetil)benzeno, 1,3,5-trietil-(2,4- $\omega$ -diisocianatoetil)benzeno, diisocianato de meta-xilileno, diisocianato de para-xilileno, 4,4'-diisocianato de dicitlohexil-dimetilmetano, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno y 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI). Poliisocianatos adecuados adicionales se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en poliisocianatos basados en HMDI, incluyendo derivados condensados de HMDI, tales como uretdionas, biurets, isocianuratos (trímeros) y trímeros asimétricos, muchos de los cuales se comercializan como Desmodur<sup>®</sup> N y Tolonate<sup>®</sup> HDB y Tolonate<sup>®</sup> HDT y poliisocianatos conocidos como "MDI polimérico". El MDI polimérico normalmente es 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, 1,4-diisocianato de trans-ciclohexilo, diisocianato de meta-xilileno y diisocianato de tolueno. Lo más preferiblemente, se selecciona HMDI.

Los poliisocianatos sustituidos se forman normalmente mediante la reacción de poliisocianatos lineales para formar dímeros y/o trímeros.

30 Tal como se entenderá por el experto en la técnica, también es posible usar poliisocianatos bloqueados de manera convencional que generan dos o más isocianatos *in situ*, siempre que el agente de bloqueo, después de su división, no impida la formación del agente de modificación de la reología según la invención. En la totalidad de este documento, el término "poliisocianato" se usa para denominar todos los poliisocianatos y compuestos que generan poliisocianato.

35 Se observa que también es posible hacer reaccionar uno o más derivados de aminoácidos ópticamente activos con uno o más (poli)isocianatos ópticamente activos. Sin embargo, por motivos económicos, un proceso de este tipo y los agentes de modificación de la reología resultantes se prefieren menos.

40 En la reacción entre uno o más isocianatos y el uno o más derivados de aminoácidos para la preparación del agente de modificación de la reología se prefiere que o bien el isocianato o bien el derivado de aminoácido se use en exceso en lugar de usar cantidades estequiométricas. Por ejemplo, la razón del número de grupos amino del derivado de aminoácido 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.

45 Debe entenderse que puede usarse cualquier mezcla de enantiómeros no racémica de derivados de aminoácidos quirales para preparar un agente de modificación de la reología según la invención, siempre que esta mezcla contenga derivado de aminoácido ópticamente activo según la invención. En esta descripción, el término "exceso enantiomérico", también denominado más adelante en el presente documento "e.e.", 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 porcentaje: una muestra racémica, es decir una mezcla 50:50 de ambos enantiómeros, tiene un e.e. del 0% y una muestra enantioméricamente pura tiene un e.e. del 100%. Se observa que aunque no debe hacerse uso de una razón 50:50 de dos enantiómeros, pueden obtenerse muy bien resultados óptimos cuando la razón de dos enantiómeros no es de 100:0. En otras palabras, el e.e. de la mezcla enantiomérica no debe ser del 0%. El e.e. es preferiblemente de al menos el 10% (como en la razón 55:45), más preferiblemente de al menos el 20% (como en la razón 60:40), incluso más preferiblemente de al menos el 40% (como en la razón 70:30), y lo más preferiblemente de al menos el 50% (como en la razón 75:25).

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

La reacción entre el isocianato y el derivado de aminoácido puede llevarse a cabo de cualquier forma elegida arbitrariamente mediante la combinación de componentes de reacción, opcionalmente a temperatura elevada, tal como resultará claro para un experto en la técnica. Se prefiere que la reacción se lleve a cabo a temperaturas en el intervalo de 0°C a 150°C, más particularmente en el intervalo de 20°C a 80°C. Aunque en general los componentes de reacción se combinan de cualquier manera elegida arbitrariamente, se añade preferiblemente el isocianato al derivado de aminoácido, lo que puede realizarse en diversas etapas, si se desea. Opcionalmente, la reacción puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente inerte, por ejemplo acetona, metil isobutil cetona, N-metilpirrolidona, 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, que se significa que la cantidad de poliurea formada cuando está presente disolvente es de al menos el 80% de la cantidad producida cuando está presente ningún disolvente.

La preparación del agente de modificación de la reología también puede llevarse a cabo opcionalmente en presencia de un aglutinante. Esto puede realizarse mediante el mezclado de una mezcla del aglutinante y el isocianato con el derivado de aminoácido o mediante el mezclado de los isocianatos con una mezcla del aglutinante y el derivado de aminoácido, o mediante el mezclado de dos mezclas de aglutinante con derivado de aminoácido y NCO, respectivamente. Será obvio que si el aglutinante es altamente reactivo o bien con el derivado de aminoácido o bien con el isocianato, no pueden premezclarse el aglutinante y ese compuesto susceptible particular. Por el término "altamente reactivo" quiere decirse en este caso que más del 30% del derivado de aminoácido o isocianato susceptible reacciona con el aglutinante antes que el derivado de aminoácido y el isocianato se mezclen con el fin de preparar el agente de modificación de la reología. La operación de mezclado puede llevarse a cabo de cualquier manera conveniente, agitando vigorosamente los reactantes. El derivado de aminoácido puede añadirse al isocianato o el isocianato puede añadirse al derivado de aminoácido, cualquiera sea lo más conveniente. Si se usa un aglutinante y o bien el derivado de aminoácido o bien el isocianato es altamente reactivo con el aglutinante, entonces el compuesto que es más reactivo con el aglutinante se añade preferiblemente a la mezcla del aglutinante con el compuesto que es el 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 de aglutinante todavía puede manejarse como un fluido y puede usarse posteriormente en la composición de recubrimiento, opcionalmente usando aglutinante adicional, componente de curado y/o otros aditivos (convencionales). Cuando el agente de modificación de la reología se produce en el aglutinante, se prepara preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20-80°C, con agitación adecuada.

En otra realización de la preparación del agente de modificación de la reología, el aglutinante se mezcla con cantidades tales del isocianato y el derivado de aminoácido que tras la conclusión de la reacción se obtiene una mezcla como un material similar a un sólido, que puede usarse como mezcla madre del 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 relación 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 la misma composición o diferente. Los concentrados preferidos se preparan adecuadamente en una atmósfera de gas inerte a una temperatura en el intervalo de 20-80°C, añadiéndose en primer lugar el derivado de aminoácido a un material aglutinante y, después de que la mezcla se haya homogeneizado, se añade lentamente el isocianato a la mezcla, con agitación.

Aunque se desea menos, las composiciones de curado o aglutinante que comprenden el agente de modificación de la reología también pueden prepararse en presencia de dicho agente de modificación de la reología o mediante la preparación del compuesto de curado o aglutinante así como el agente de modificación de la reología al mismo tiempo. El experto no tendrá problemas para combinar el agente de modificación de la reología, o los materiales de partida para un agente de modificación de la reología, con los materiales de partida para el compuesto de curado o aglutinante, con la posterior reacción para formar composiciones de curado o 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 una 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 sin disolvente, basado en disolvente o basado en agua.

La invención se refiere además a composiciones de recubrimiento que comprenden un aglutinante y el agente de modificación de la reología según la invención. Cuando el agente de modificación de la reología se usa para formular composiciones de recubrimiento, las composiciones de recubrimiento resultantes muestran tixotropía (tioxotrópicas), y pueden tener un aspecto opaco, opalescente o incluso transparente, dependiendo del tamaño y el índice de refracción de las partículas dispersas del agente de modificación de la reología.

Opcionalmente, pueden estar presentes aditivos convencionales en cualquiera de las composiciones de recubrimiento de la presente invención, tales como aditivos disolventes y/o de dispersión, dispersantes de pigmento, 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 modificación de la reología convencionales que pueden estar basados en disolvente o ser sin disolvente. En otra realización, los otros agentes de modificación de la reología convencionales líquidos están basados en agua.

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

La etapa adicional de aplicar una película de recubrimiento de la composición se define mediante la reivindicación 16.

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

Las composiciones tixotrópicas según la invención pueden contener disolventes polares y/o apolares. 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 pinturas de secado en horno (curadas), por ejemplo en el intervalo de 50°C a 250°C, preferiblemente inferior a 125°C, más preferiblemente inferior a 100°C, durante un periodo de 2 a 120 minutos.

El agente de modificación de la reología usado como SCA según la invención tiene además la ventaja considerable de que no disminuye o disminuye rara vez el lustre o brillo de la composición, especialmente para recubrimientos transparentes.

Los agentes de modificación de la reología se usan preferiblemente en composiciones de recubrimiento basadas en isocianato, composiciones de recubrimiento basadas en polioliol, composiciones de recubrimiento basadas en acriloiilo, composiciones de recubrimiento curables epoxídicas y composiciones de recubrimiento curables dobles, denominándose también estas últimas composiciones de recubrimiento curables híbridas. Una composición de recubrimiento curable doble es, por ejemplo, una combinación de un sistema basado en acriloiilo curable por UV y un sistema basado en isocianato curable químicamente, en el que pueden curarse los dos sistemas curables en orden aleatorio y puede curarse el isocianato a una temperatura en el intervalo desde temperatura ambiente hasta 140°C.

Se encontró que los agentes de modificación de la reología eran particularmente adecuados para mejorar la reología en sistemas de recubrimiento reactivos con isocianato de dos componentes (2K) convencionales curados con uno o más compuestos de polioliol, compuestos de tiol y/o compuestos aminofuncionales tales como Desmophen® NH 1220, Desmophen® NH 1420 y Desmophen® NH 1521, a una temperatura de al menos 25°C e inferior a 150°C, preferiblemente inferior a 125°C, más preferiblemente inferior a 100°C. Además, se encontró también que los agentes de modificación de la reología eran particularmente adecuados para mejorar la reología de formulaciones basadas en compuestos acriloiilo-funcionales curados de manera convencional, por ejemplo a través de un mecanismo por radicales como en el caso de la mayoría de formulaciones de curado por UV o EB.

La invención se aclara mediante los siguientes ejemplos.

#### Ejemplos 1-3 y ejemplo comparativo A

Setalux® 1767 W-65	polioliol acrílico de Akzo Nobel
Éster butílico de alanina/HDI	Éster butílico de alanina/diisocianato de hexametileno
Setal® 166 SS-80	poliéster polioliol de Akzo Nobel
Tinstab® BL 277	de Akcros Chemicals
Baysilon® OL-17	de Bayer AG

Byk® 306  
 Tinuvin® 1130  
 Tinuvin® 292  
 Tolonate® HDT 90  
 Vestanat® T1890

de Byk-Cera BV  
 de Ciba Specialty Chemicals  
 de Ciba Specialty Chemicals  
 poliisocianato alifático de Rhodia  
 poliisocianato de Huels

5 Se prepararon cuatro formulaciones de pintura (formulación comparativa A y formulaciones 1-3 según la invención) (véase la tabla I). Se pulverizaron las pinturas sobre una placa vertical estañada con 13 orificios de 1 cm de diámetro y se cocieron en horno verticalmente en el programa indicado. Se determinó el límite de descolgamiento como el grosor de capa entre el orificio en el que se produce descolgamiento y el orificio anterior. Otra forma de medir el descolgamiento es medir el grosor de capa en el punto en el que la longitud del desgarro es de 1 cm.

10 Estos ejemplos muestran que el agente de modificación de la reología según la invención tiene buena actividad como agente de control del descolgamiento y excelente transparencia en los recubrimientos transparentes. También a los 24 min. 140°C, 60 min. 60°C, y secado durante siete días a temperatura ambiente los recubrimientos transparentes aplicados sobre vidrio eran completamente transparentes. Se midió la transmisión (en %) de los recubrimientos transparentes sobre vidrio con un grosor de película de  $40 \cdot 10^{-6}$  m (micrómetros) usando el espectrofotómetro ColorQuest de Hunterlab. Si los valores de transmisión se comparan entre sí, un menor valor de transmisión se refiere a más opacidad y menos transparencia.

15

Tabla I

Ejemplo	A	1	2	3
Setalux® 1767 VV-65	64,4	45,7	35,8	29,7
Éster butílico de alanina/HDI en Setal® 166 SS-80	0	18,7	28,6	34,7
Tinstab BL 277 (al 1% en acetato de butilo)	1,0	1,0	1,0	1,0
Baysilon OL-17 (al 2% en acetato de butilo)	3,0	3,0	3,0	3,0
Byk 306	0,5	0,5	0,5	0,5
Tinuvin 1130	1,5	1,5	1,5	1,5
Tinuvin 292	1,0	1,0	1,0	1,0
Tolonate HDT 90	25,0	25,0	25,0	25,0
Vestanat T1890	10,6	10,6	10,6	10,6
Dilución con acetato de butilo para copa 4 DIN 28 s/23°C				
% teor. de RCA	0	0,70	1,00	1,30
Sustrato: acero estañado, programa de secado en horno: 45 min. 80°C				
Límite de descolgamiento $10^{-6}$ m (micrómetros)	50	61	75	76
Desgarros de 1 cm ( $10^{-5}$ m (micrómetros))	61	85	103	106
Transmisión (%)	78,2	78,2	77,8	78,3

**Ejemplos 4-18 y ejemplos comparativos B-D**

Setal® 166 SS-80      poliéster polioliol de Akzo Nobel  
 Setalux® 1767      polioliol acrílico de Akzo Nobel  
 Setalux® 1198      polioliol acrílico de Akzo Nobel  
 Actilane® 890      acrilato de melamina de Akzo Nobel  
 Resina X      resina obtenida tal como se describe en el ejemplo 3 del documento WO02/098942  
 Tolonate® HDT-LV      poliisocianato alifático de Rhodia  
 HDI-BA      diisocianato de hexametileno-bencilamina  
 Aminoácidos      de Aldrich

20 Se prepararon todos los SCA *in situ* en las resinas huésped mencionadas (véase la tabla II), en concentraciones cors al 3,7% en peso de sólidos. Se formularon las composiciones de recubrimiento de modo que se obtuviese una concentración de SCA del 1,0 al 1,2% en peso, basado en los sólidos totales. Para todas las formulaciones de  
 25 OH-NCO-polioliol, se usó Tolonate® HDT-LV (Tol® HDT) como agente de reticulación en una estequiometría de OH-NCO 1:1 molar. Se usó acetato de butilo para diluir las formulaciones con el fin de permitir la medición de su propiedad de reología a aproximadamente 0,8 Pas de viscosidad de alto cizallamiento. Todas las formulaciones de NCO se curaron durante 30 minutos a 60°C; Actilane® 890 se curó a temperatura ambiente usando luz UV.

30 Se midieron las viscosidades con un reómetro de cono y placa, en modo de tensión de corte controlada, empezando a alta tensión de corte (1.000 Pa). Se midió la elasticidad después de la perturbación de alto cizallamiento de la película, aplicando 0,5 Pa de tensión de corte y monitorizando el movimiento acumulativo como una función del tiempo. La primera medición proporciona un valor que ilustra la estructura reológica en equilibrio, la segunda medición tiene en cuenta explícitamente la tasa de recuperación de la estructura: valores bajos indican flujo acumulativo bajo.

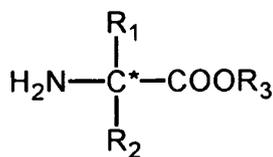
Tabla II

Ej.	Aminoácido	Éster	Resina huésped	Agente de reticulación	$\eta$ (1 Pa)/ $\eta$ (1000 Pa)	J (300 s a 0,5 Pa) Pa <sup>-1</sup>	Transparencia después del curado
B	$\beta$ -alanina	Butílico	Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	<2	n.d.	n.d.
C	D,L-aspártico (racémico)	Dibutílico	Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	<2	n.d.	n.d.
D	SCA: HDI-BA convencional		Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	6	190	Opaco
4	L-fenilalanina	Butílico	Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	5	120	Transparente
5	L-fenilalanina	Metílico	Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	>3800	30	Transparente
6	L-fenilalanina	Metílico	Setalux <sup>®</sup> 1767	Tol <sup>®</sup> HDT	n.d. (alta)	n.d.	Transparente
7	L-alanina	Butílico	Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	1000	8	Transparente
8	L-alanina	Metílico	Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	>3800	8	Transparente
9	Ácido L-glutámico	Dibutílico	Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	2	115	Transparente
10	Ácido L-glutámico	Dietílico	Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	130	38	Transparente
11	Ácido L-glutámico	Dimetílico	Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	4,5	61	Transparente
12	Ácido L-glutámico	Dibutílico	Setalux <sup>®</sup> 1198	Tol <sup>®</sup> HDT	n.d. (alta)	n.d.	Transparente
13	L-aspártico	Dimetílico	Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	4	61	Transparente
14	L-aspártico	Dibutílico	Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	440	3	Transparente
15	L-aspártico	Di-n-octílico	Setal <sup>®</sup> 166 SS-80	Tol <sup>®</sup> HDT	2,5	145	Transparente
16*	L-alanina	Butílico	Actilane <sup>®</sup> 890 + Actilane <sup>®</sup> 424	-	400	26	Transparente
17	L-alanina	Butílico	Resina X	Tol <sup>®</sup> HDT	100	50	Transparente
18	L-alanina	Butílico	Setalux <sup>®</sup> 1767	Tol <sup>®</sup> HDT	150	18	Transparente

n.d. = no determinada  
 \* SCA preparado en Actilane<sup>®</sup> 890, formulado con Actilane<sup>®</sup> 424 para obtener 0,8 Pas de viscosidad de alto cizallamiento: % en peso de SCA en esta formulación del 0,75% en peso. Curado a temperatura ambiente con fotoiniciador y radiación UV.

## REIVINDICACIONES

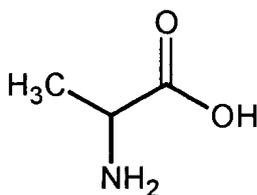
1. Uso como agente de control del descolgamiento en una composición de recubrimiento de un agente de modificación de la reología que puede obtenerse haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con uno o más aminoácidos ópticamente activos, ésteres y/o sales de los mismos de fórmula general (I)



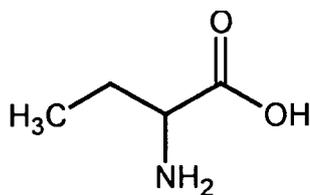
no como mezcla racémica, en la que cada uno de  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  se selecciona independientemente de hidrógeno y grupo hidrocarbilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, que contiene opcionalmente heteroátomos, siendo diferente cada uno de  $R_1$  y  $R_2$  de manera que el átomo de carbono  $C^*$  es un centro quiral.

2. Uso según la reivindicación 1 en el que el uno o más 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 tales como trímeros de biuret, isocianurato o uretdiona, y poliisocianatos de arileno, aralquileno y ciclohexileno sustituidos o no sustituidos.

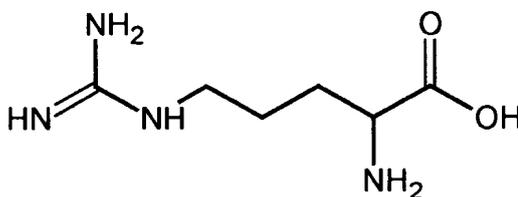
3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, en el que el uno o más aminoácidos ópticamente activos y/o ésteres de los mismos de fórmula (I) se seleccionan del grupo de compuestos que consiste en:



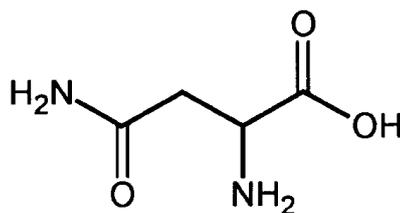
alanina (Ala),



ácido aminobutírico (Abu),

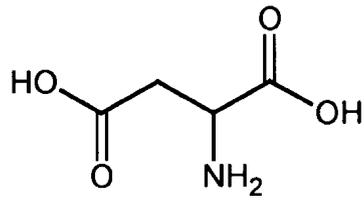


arginina (Arg),

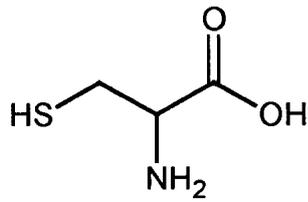


asparagina (Asn),

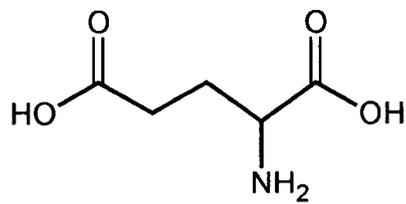
25



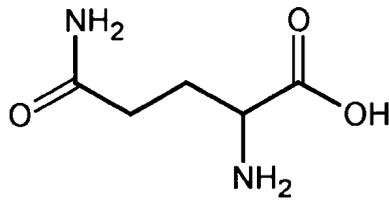
ácido aspártico (Asp),



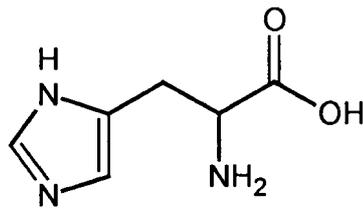
cisteína (Cys),



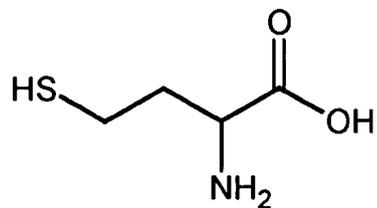
ácido glutámico (Glu),



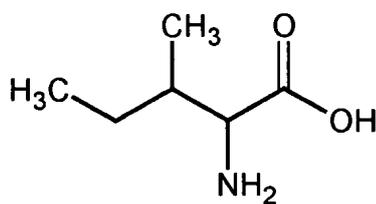
glutamina (Gln),



histidina (His),



homocisteína (Hcy),

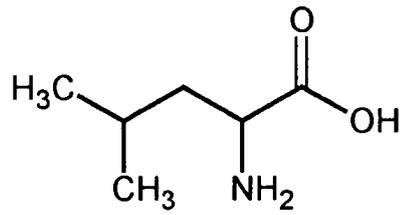


isoleucina (Ile),

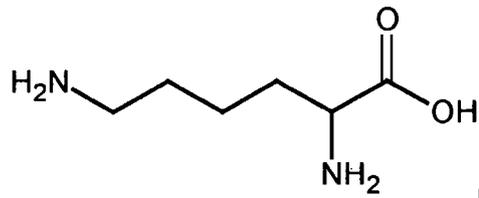
5

10

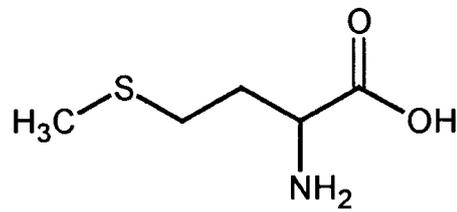
15



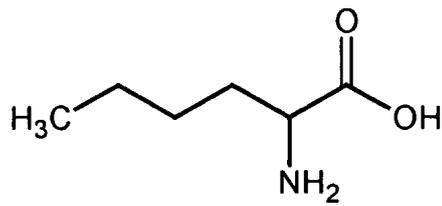
leucina (Leu),



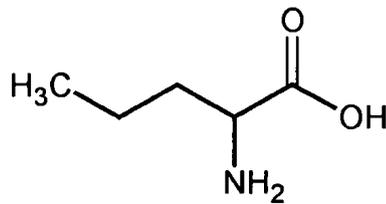
lisina (Lys),



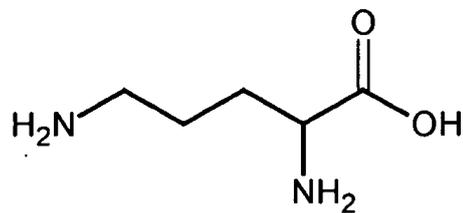
metionina (Met),



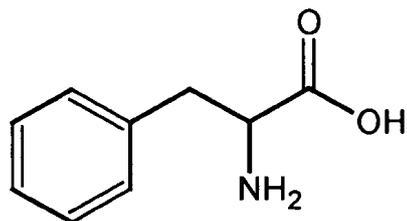
norleucina (Nle),



norvalina (Nva),



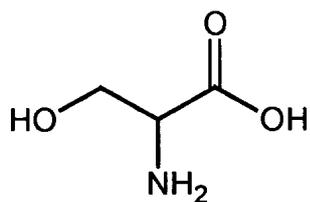
ornitina (Orn),



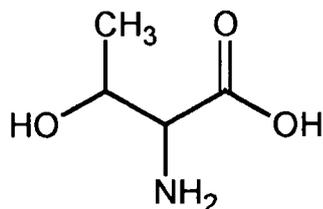
fenilalanina (Phe),

5

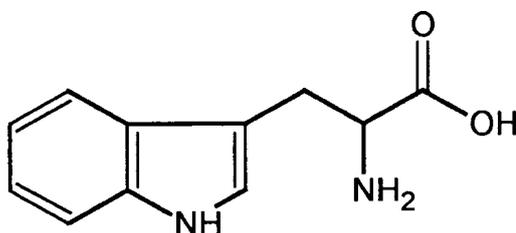
10



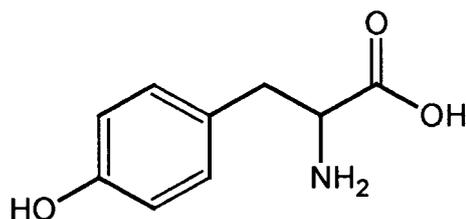
serina (Ser),



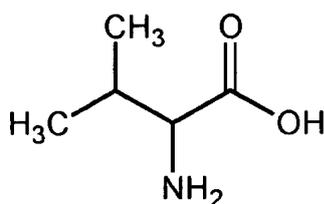
treonina (Thr),



triptófano (Trp),



tirosina (Tyr),



valina (Val),

5

10

derivados de éster y sales de los mismos.

4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que si R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> es un hidrocarbilo, el hidrocarbilo se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> lineales, cíclicos o ramificados, sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados.
5. Uso según la reivindicación 4, en el que R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> contienen heteroátomos.
6. Uso según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que si R<sub>3</sub> es un hidrocarbilo, el hidrocarbilo se selecciona del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo, y alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> lineales, cíclicos o ramificados, sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados.
8. Uso según la reivindicación 7, en el que R<sub>3</sub> contiene heteroátomos.
9. Uso según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que R<sub>3</sub> se selecciona del grupo que consiste en un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, éter y/o, (poli)alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, opcionalmente esterificado.

15

20

25

10. Uso según la reivindicación 9, en el que  $R_3$  se selecciona del grupo que consiste en un alquilo  $C_1-C_4$  lineal y, alcoxilo  $C_1-C_4$  lineal, opcionalmente alcoxilado.
- 5 11. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento basada en isocianato.
12. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento basada en acrilóilo.
- 10 13. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento curable epoxídica.
14. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento curable doble.
- 15 15. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición de recubrimiento es un sistema de recubrimiento reactivo con isocianato de dos componentes (2K) que se cura con uno o más compuestos de poliol, compuestos de tiol y/o compuestos aminofuncionales, a una temperatura de al menos  $25^{\circ}C$  e inferior a  $150^{\circ}C$ .
- 20 16. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, 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.
- 25 17. Composiciones de recubrimiento que comprenden un aglutinante y el agente de modificación de la reología según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.
- 30 18. Composiciones de recubrimiento que pueden obtenerse usando un agente de modificación de la reología según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.