

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 249**

51 Int. Cl.:
C08G 69/34 (2006.01)
C08G 69/40 (2006.01)
C08G 69/44 (2006.01)
C08G 69/48 (2006.01)
C07C 233/36 (2006.01)
C07C 233/38 (2006.01)
C07C 237/06 (2006.01)
C07C 237/10 (2006.01)
C07C 275/40 (2006.01)
C09D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06021298 .2**
96 Fecha de presentación: **11.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1777246**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.04.2007**

54 Título: **Polímeros que contienen amida para el control de la reología**

30 Prioridad:
12.10.2005 DE 102005049301

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.07.2012

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

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

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 385 249 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

Polímeros que contienen amida para el control de la reología

La invención se refiere a polímeros que contienen amida para el control de la reología de sistemas poliméricos líquidos tales como, por ejemplo, lacas que contienen disolvente, libres de disolvente y acuosas, plastisoles de PVC, recubrimientos de base epoxídica y resinas de poliéster insaturadas.

Para controlar la reología de sistemas líquidos se utilizan con frecuencia ácidos silícicos, aceite de ricino hidratado o bentonitas modificadas orgánicamente, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos US 4.208.218, US 4.410.364 y US 4.412.018. Además se utilizan con frecuencia ceras de poliamida. En el campo de las poliamidas y los ésteres de poliamida existen numerosas patentes, tales como, por ejemplo, los documentos EP 0 692 509, EP 0277420, 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 EP 0826750.

En estas sustancias es desventajoso que en la mayoría de los casos representen pastas o sólidos secos, que deben disgregarse por medio de disolventes y la aplicación de fuerzas de cizallamiento para dar un producto semiacabado, o deben incorporarse mediante un control de la temperatura dirigido en, por ejemplo, sistemas de recubrimiento líquidos. Si no se mantienen las temperaturas necesarias, aparecen unidades cristalinas en el sistema de recubrimiento acabado, que conducen a fallos en el recubrimiento. La desventaja genera de estas sustancias es que conducen a turbidez y formaciones de enturbiamiento (*haze*) en recubrimientos claros, transparentes. Además, la manipulación de productos secos que producen polvo durante su procesamiento no es deseable.

Si bien los ésteres de poliamida son a menudo líquidos, sin embargo son claramente menos eficaces que las sustancias sólidas de manera natural.

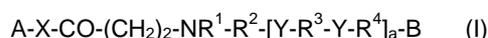
Otras soluciones para el control de la reología se expusieron en el documento EP 0 198 519. En este documento se hace reaccionar un isocianato con una amina en presencia de aglutinantes para dar una urea, que en la forma dispersa más fina forma cristales aciculares. Estos aglutinantes así modificados se ofrecen como aglutinantes que controlan la reología y evitan el descolgamiento, y se denominan "*sag control agents*".

La desventaja de estos productos radica en que siempre están unidos a los aglutinantes en los que produjeron y por tanto no es posible una corrección universal posterior de los sistemas acabados.

En el documento EP 0 006 252 se describe un procedimiento para la producción de un agente tixotrópico, que soluciona algunas de las desventajas mencionadas anteriormente al proporcionar urea-uretanos, que se producen en disolventes apróticos en presencia de LiCl mediante la reacción de aductos de isocianato con poliaminas. La desventaja de los productos así producidos radica en la estructura indefinida condicionada por el procedimiento de producción de los urea-uretanos. En dicho procedimiento se utilizan diisocianatos y monoalcoholes en cantidades molares iguales. A este respecto se generan tanto monoaductos NCO-funcionales, como diaductos no NCO-funcionales. Además un cierto porcentaje de diisocianato monomérico permanece sin reaccionar. Los porcentajes de los diferentes productos fluctúan, según la accesibilidad del grupo NCO y el control de la reacción aplicado, tal como temperatura y tiempo. Sin embargo, todos los aductos así producidos contienen cantidades elevadas de diisocianato sin reaccionar, que en la reacción adicional con poliaminas conduce a un alargamiento de la cadena descontrolado de la molécula. Estos productos tienden entonces a experimentar fenómenos de precipitación o gelificación prematura y por consiguiente a la formación de denominadas "picaduras" ("*seeds*") en el aglutinante. En el documento US 6.420.466 se evitan estas desventajas mediante la eliminación del isocianato en exceso. Sin embargo, los productos descritos en el mismo tienen la desventaja de que sólo proporcionan disoluciones estables en disolventes muy polares tales como, por ejemplo, N-metilpirrolidona (NMP) con ayuda de sales alcalinas.

Por tanto, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar productos, que son adecuados para el control de la reología de sistemas poliméricos líquidos, comprenden polímeros de una estructura definida y garantizan así un mejor perfil de acción y una mejor reproducibilidad del control de la reología, y que en particular evitan las desventajas ilustradas anteriormente de los aditivos del estado de la técnica.

Sorprendentemente se encontró que estos objetivos se solucionan proporcionando polímeros que contienen amida de fórmula general (I)



así como sus sales con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos,

en la que

A representa R^5 o R^6 -Y-[R^4 -Y- R^3 -Y]_b- R^2 -NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁷ y

B representa Y-R⁶ o NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁵, y en la que

R¹ representa H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ y/o CONH-R' con R' = R⁸ o -C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸,

5 R², R³, R⁴ y R⁷ independientemente entre sí representan un resto alquileo C₁-C₄₀, alquenileno C₃-C₄₀, cicloalquileo C₅-C₄₀, arileno, aralquileo C₇-C₄₀ o polioxialquileo o representan un resto poliéster,

R⁵ representa H, un resto alquilo C₁-C₂₂, arilo, aralquilo C₇-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, hidroxialquilo o N,N'-dialquilamino, un resto hidroxilo, alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo, o un poliéster iniciado con alcohol C₁-C₂₂, cicloalcohol C₅-C₁₂, aralcohol C₇-C₁₂ o un poliéster iniciado con alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo,

10 R⁶ representa un resto alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₃-C₂₂, hidroxialquilo, cicloalquilo C₄-C₁₃, arilo o aralquilo C₇-C₁₂,

R⁸ representa un resto alquilo C₁-C₂₂, arilo, aralquilo C₇-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₁₂, un resto alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo, un poliéster iniciado con alcohol C₁-C₂₂, cicloalcohol C₅-C₁₂ o aralcohol C₇-C₁₂ o un poliéster iniciado con alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo,

X representa restos Reste O, NH o NR⁹ iguales o diferentes,

15 R⁹ representa un resto alquilo C₁-C₂₂, arilo, aralquilo C₇-C₁₂, hidroxialquilo, cicloalquilo C₅-C₁₂,

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

a y b independientemente entre sí representan un número de desde 1 hasta 19.

20 Las definiciones de los restos A, B, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R', X y Y así como de los índices a y b corresponden en el contexto de esta invención, independientemente de los compuestos en los que estén presentes, a las definiciones anteriores. Realizaciones preferidas de estos restos se encuentran en las respectivas reivindicaciones dependientes.

25 En el caso de que uno o varios de los restos R², R³, R⁴, R⁵, R⁷ y/o R⁸ contengan una fracción de polioxialquileo, estos restos, independientemente de los compuestos en los que aparezcan, están constituidos preferiblemente por 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.

30 En el caso de que uno o varios de los restos R², R³, R⁴, R⁵, R⁷ y/o R⁸ 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 sustituida con alquilo C₁-C₆.

Los restos R¹ representan H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ y/o CONH-R' con R = R⁸ o -C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸, tal como, por ejemplo, CONH-C₁₈H₃₇ y/o CONH-C₆H₃(CH₃)-NHCOOC₄H₉.

35 Los restos R² y R⁴ independientemente entre sí representan de manera preferible un resto alquileo C₂-C₁₈, aralquileo C₇-C₁₅, de manera especialmente preferible un resto alquileo C₂-C₁₂, aralquileo C₇-C₁₂, de manera muy especialmente preferible un resto alquileo C₂-C₈, aralquileo C₇-C₉, tal como, por ejemplo, un resto hexametileno, octametileno o m-xilileno. Preferiblemente los restos R² y R⁴ son idénticos.

40 R³ representa un resto alquileo C₂-C₄₀, alquenileno C₃-C₄₀, cicloalquileo C₅-C₄₀, arileno o aralquileo C₇-C₄₀, preferiblemente 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 R³ representa un resto C₃₄.

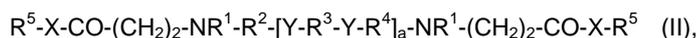
R⁵ representa preferiblemente un resto alquilo C₁-C₂₂, un resto hidroxilo o un resto alcoxiolioxialquileo.

R⁶ representa preferiblemente un resto alquilo C₁-C₃₀ o un resto alqueno C₃-C₂₂, de manera especialmente preferible un resto alquilo C₁₂-C₃₀ o un resto alqueno C₁₂-C₂₂ y de manera muy especialmente preferible un resto alquilo C₁₂-C₂₀ o un resto alqueno C₁₂-C₂₀, tal como, por ejemplo, un resto alquilo C₁₇ o un resto alqueno C₁₇.

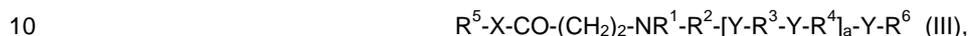
R^7 representa preferiblemente un resto alquileo C_1-C_{18} o un resto polioxialquileo y R^8 un resto alquilo C_1-C_{22} . X representa preferiblemente restos O o NH iguales o diferentes, e Y preferiblemente uno o varios de los grupos NHCO y CONH.

5 Los índices a y b independientemente entre sí representan un número de desde 1 hasta 19, de manera especialmente preferible desde 2 hasta 7, y son preferiblemente idénticos.

Las formas de realización especialmente preferidas de la invención se refieren a compuestos de fórmula general (I) con $A = R^5$ y $B = NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^5$, de lo que resulta la fórmula general (II):

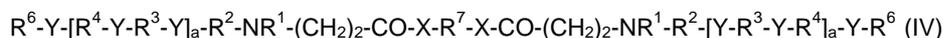


compuestos de fórmula general (I) con $A = R^5$ y $B = Y-R^6$, de lo que resulta la fórmula general (III):

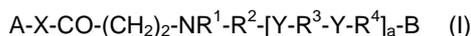


y compuestos de fórmula general (I) con

$A = R^6-Y-[R^4-Y-R^3-Y]_a-R^2-NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^7$ y $B = Y-R^6$, de lo que resulta la fórmula general (IV):



15 La presente invención se refiere además de a los polímeros que contienen amida, también a un procedimiento para la producción de polímeros que contienen amida de fórmula general (I)



así como sus sales con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos,

en la que

A representa R^5 o $R^6-Y-[R^4-Y-R^3-Y]_b-R^2-NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^7$ y

20 B representa $Y-R^6$ o $NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^5$, y en la que

R^1 representa H, $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ y/o $CONH-R'$ con $R' = R^8$ o $-C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$,

R^2, R^3, R^4 y R^7 independientemente entre sí representan un resto alquileo C_1-C_{40} , alquilenilo C_3-C_{40} , cicloalquileo C_5-C_{40} , arileno, aralquileo C_7-C_{40} o polioxialquileo o un resto poliéster,

25 R^5 representa H, un resto alquilo C_1-C_{22} , arilo, aralquilo C_7-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_{12} , hidroxialquilo o N,N'-dialquilamino, un resto hidroxilo, alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_5-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo, o un poliéster iniciado con alcohol C_1-C_{22} , cicloalcohol C_5-C_{12} , aralcohol C_7-C_{12} o un poliéster iniciado con alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_5-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo,

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

30 R^8 representa un resto alquilo C_1-C_{22} , arilo, aralquilo C_7-C_{12} o cicloalquilo C_5-C_{12} , un resto alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_5-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo, un poliéster iniciado con alcohol C_1-C_{22} , cicloalcohol C_5-C_{12} o aralcohol C_7-C_{12} o un poliéster iniciado con alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_6-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo,

X representa restos O, NH o NR^9 iguales o diferentes,

R^9 representa un resto alquilo C_1-C_{22} , arilo, aralquilo C_7-C_{12} , hidroxialquilo, cicloalquilo C_5-C_{12} ,

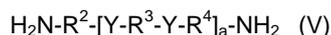
Y representa uno o varios de los siguientes grupos COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH y

35 a y b independientemente entre sí representan un número de desde 1 hasta 19,

en el que,

(A) uno o varios compuestos de fórmulas generales (V) y (VIII)

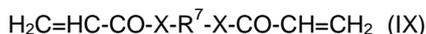
ES 2 385 249 T3



se hacen reaccionar con uno o varios compuestos de fórmulas generales (VI) y (IX)



5

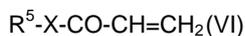


formándose compuestos con $\text{R}^1 = \text{hidrógeno}$,

utilizándose para 1 mol de grupos NH_2 en los compuestos de fórmulas generales (V) y (VIII) de 0,8 a 1,2 moles de grupos CH=CH_2 en los compuestos de fórmulas (VI) y (IX), y

10 (B) para el caso en el que R^1 representa total o parcialmente $(\text{CH}_2)_2\text{-CO-X-R}^5$ y/o CONH-R^1 , los compuestos de la etapa (A) se hacen reaccionar con

uno o varios compuestos de fórmulas generales (VI) y (VII)

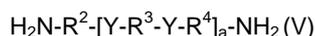


15 utilizándose para 1 mol de grupos NR^1 en los compuestos de la etapa (A) hasta 1,2 moles de compuestos de fórmula general (VI) y/o (VII), y

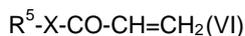
(C) para el caso en el que en el caso de los compuestos de fórmula general (I) se trata de sales de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos, tiene lugar una reacción de los compuestos de la etapa (A) o (B) con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos.

En una forma de realización preferida

20 (A) uno o varios compuestos de fórmula general (V)



se hacen reaccionar con uno o varios compuestos de fórmula general (VI)



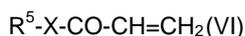
formándose compuestos con $\text{R}^1 = \text{hidrógeno}$,

25 utilizándose para 1 mol de grupos NH_2 en los compuestos de fórmula general (V) de 0,8 a 1,2 moles de grupos CH=CH_2 en los compuestos de fórmula (VI), y

(B) para el caso en el que R^1 representa total o parcialmente $(\text{CH}_2)_2\text{-CO-X-R}^5$ y/o CONH-R^1 , los compuestos de la etapa (A) se hacen reaccionar con

uno o varios compuestos de fórmulas generales (VI) y (VII)

30

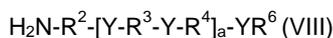


utilizándose para 1 mol de grupos NR^1 en los compuestos de la etapa (A) hasta 1,2 moles de compuestos de fórmula general (VI) y/o (VII), y

35 (C) para el caso en el que en el caso de los compuestos de fórmula general (I) se trata de sales de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos, tiene lugar una reacción de los compuestos de la etapa (A) o (B) con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos.

En una forma de realización preferida adicional

(A) uno o varios compuestos de fórmula general (VIII)



se hacen reaccionar con uno o varios compuestos de fórmula general (VI)

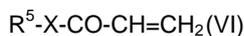


formándose compuestos con $\text{R}^1 = \text{hidrógeno}$,

utilizándose para 1 mol de grupos NH_2 en los compuestos de fórmula general (VIII) de 0,8 a 1,2 moles de grupos CH=CH_2 en los compuestos de fórmula (VI), y

10 (B) para el caso en el que R^1 representa total o parcialmente $(\text{CH}_2)_2\text{-CO-X-R}^5$ y/o $\text{CONH-R}'$, los compuestos de la etapa (A) se hacen reaccionar con

uno o varios compuestos de fórmulas generales (VI) y (VII)

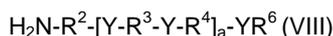


15 utilizándose para 1 mol de grupos NR^1 en los compuestos de la etapa (A) hasta 1,2 moles de compuestos de fórmula general (VI) y/o (VII), y

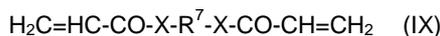
(C) para el caso en el que en el caso de los compuestos de fórmula general (I) se trata de sales de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos, tiene lugar una reacción de los compuestos de la etapa (A) o (B) con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos.

En una forma de realización preferida adicional

20 (A) uno o varios compuestos de fórmula general (VIII)



se hacen reaccionar con uno o varios compuestos de fórmula general (IX)



formándose compuestos con $\text{R}^1 = \text{hidrógeno}$,

25 utilizándose para 1 mol de grupos NH_2 en los compuestos de fórmula general (VIII) de 0,8 a 1,2 moles de grupos CH=CH_2 en los compuestos de fórmula (IX), y

(B) para el caso en el que R^1 representa total o parcialmente $(\text{CH}_2)_2\text{-CO-X-R}^5$ y/o $\text{CONH-R}'$, los compuestos de la etapa (A) se hacen reaccionar con

uno o varios compuestos de fórmulas generales (VI) y (VII)



utilizándose para 1 mol de grupos NR^1 en los compuestos de la etapa (A) hasta 1,2 moles de compuestos de fórmula general (VI) y/o (VII), y

35 (C) para el caso en el que en el caso de los compuestos de fórmula general (I) se trata de sales de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos, tiene lugar una reacción de los compuestos de la etapa (A) o (B) con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos.

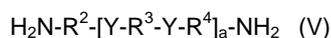
En las formas de realización preferidas mencionadas del procedimiento según la invención la cantidad indicada en la etapa (B) de los compuestos de fórmula general (VI) puede utilizarse en lugar de en la etapa (B), ya en la etapa (A) además de la cantidad indicada en la etapa (A) de los compuestos de fórmula general (VI).

5 La reacción en la etapa (A) se realiza preferiblemente a una temperatura de desde 60 hasta 100°C, de manera especialmente preferible a una temperatura de desde 70 hasta 90°C.

La reacción en la etapa (B), se realiza en el caso de la reacción con compuestos de fórmula general (VII) preferiblemente a una temperatura de desde 50 hasta 100°C, de manera especialmente preferible de 60 a 80°C y en el caso de la reacción con un compuesto de fórmula general (VI) a una temperatura de desde preferiblemente 60 hasta 100°C, de manera especialmente preferible de 70 a 90°C.

10 A continuación se explica el procedimiento según la invención en ejemplos concretos.

Los compuestos de fórmula (II) con $R^1 = -H, -(CH_2)_2-CO-X-R^5, -CONH-R^1$ con $R^1 = R^8$ o $-C_6H_3(CH_3)-NHCOOR^8$ puede producirse, por ejemplo, haciendo reaccionar uno o varios compuestos de fórmula general (V):



15 en la que R^2, R^3 y R^4 independientemente entre sí representan 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,

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

a representa un número de desde 1 hasta 19,

con uno o varios compuestos de fórmula general (VI):



20 en la que R^5 representa H, un resto alquilo C_1-C_{22} , arilo, aralquilo C_7-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_{12} , hidroxialquilo o N,N'-dialquilamino, un resto hidroxilo, alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_5-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo, tratándose en el caso del resto oxialquileo de óxido de etileno, propileno o butileno, incluyendo sus mezclas, y partes del resto oxialquileo pueden estar sustituidas por óxido de estireno o un poliéster iniciado con alcanol C_1-C_{22} , cicloalcanol C_5-C_{12} , aralcanol C_7-C_{12} o un poliéster iniciado con alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_5-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo a base de, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos C_1-C_{18} o lactonas tales como, por ejemplo, β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona o ϵ -caprolactona sustituida con alquilo C_1-C_6 , incluyendo mezclas de las mismas,

25

X representa O, NH o NR^9 , y

R^9 representa un resto alquilo C_1-C_{22} , arilo, aralquilo C_7-C_{12} , hidroxialquilo, cicloalquilo C_5-C_{12} ,

y a continuación se hace reaccionar el producto dado el caso con compuestos de fórmula general (VII):

30 $R^1-NCO \quad (VII)$

en la que R^1 representa R^8 o $-C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$ y

R^8 representa un resto alquilo C_1-C_{22} , arilo, aralquilo C_7-C_{12} o cicloalquilo C_5-C_{12} , un resto alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_5-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo,

35 tratándose en el caso del resto oxialquileo de óxido de etileno, propileno o butileno, incluyendo sus mezclas, y partes del resto oxialquileo están sustituidas dado el caso por óxido de estireno, un poliéster iniciado con alcanol C_1-C_{22} , cicloalcanol C_5-C_{12} o aralcanol C_7-C_{12} o un poliéster iniciado con alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_5-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo a base de, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos C_1-C_{18} o lactonas tales como, por ejemplo, β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona o ϵ -caprolactona sustituida con alquilo C_1-C_6 , incluyendo mezclas de las mismas.

40 Los compuestos intermedios según la invención (V) pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar ácidos policarboxílicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos, y/o anhídridos de ácidos dicarboxílicos con diaminas, ascendiendo la razón de diamina con respecto a ácido policarboxílico a de 2 con respecto a 1 a 20 con respecto a 19, de manera especialmente preferible de 3 con respecto a 2 a 8 con respecto a 7.

En el caso de las diaminas se trata preferiblemente de diaminas primarias alifáticas y aralifáticas, tales como, por ejemplo, etilendiamina, neopentandiamina, 1,2- y 1,3-propandiamina, 1,4-butandiamina, 1,5-pentandiamina, 1,6-hexametilendiamina (también como disolución en agua), 1,8-octametilendiamina, 1,12-dodecametilendiamina, ciclohexildiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, isoforondiamina, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,11-dioxatetradecan-1,14-diamina, 4,7,10-trioxadecan-1,13-diamina, polioxialquilendiaminas, 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, por ejemplo, puede obtenerse como Jeffamine® D y Jeffamine® ED de Huntsman, politetrahidrofurandiaminas así como para y meta-xililendiamina. Preferiblemente se utilizan 1,6-hexametilendiamina, 1,8-octametilendiamina y meta-xililendiamina. También pueden usarse aminas del tipo $H_2N-R-NRR-NH_2$, representando R 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 eliminación de CO_2 para dar las agrupaciones de amida preferidas según la invención.

En el caso de los ácidos policarboxílicos se trata preferiblemente de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos 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 glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido undecanodioico, ácido 1,11-undecanodicarboxílico, ácido dodecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido docosanodioico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tereftálico o ácido isoftálico, solos o en mezclas. Los anhídridos de ácido tales como anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido glutárico, anhídrido del ácido ftálico y anhídrido del ácido succínico, que dado el caso están modificados con grupos alquilo o alquileno, por ejemplo, anhídrido del ácido dodecenilsuccínico, también están incluidos en 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. Los ácidos oxidicarboxílicos tales como ácido 3,6,9-trioxiundecanodioico y diácido poliglicólico también están incluidos. Se prefieren muy especialmente los ácidos grasos dimerizados, conocidos por el experto en la técnica como ácidos diméricos, con una longitud de carbonos de 36 átomos de C. Estos ácidos diméricos pueden presentar tanto un contenido en monómeros reducido (habitualmente < 8 por ciento en peso), como un porcentaje no superior al 25 por ciento en peso de ácido trimérico.

Los ácidos policarboxílicos pueden sustituirse parcialmente por diisocianatos y las diaminas parcialmente por dioles, pudiendo existir entonces grupos éster, uretano y/o urea además de las agrupaciones de amida preferidas en los compuestos de fórmula general (V).

En el caso de los dioles se trata, solos o en mezclas, preferiblemente de polioxialquiledioles, polioxialquenioldioles, que dado el caso están modificados con grupos alcoxilo y/o alquilo C_1-C_4 , de poliesterdioles, poliesterpolioxialquiledioles mixtos, polilactonadioles, polioxialquilenpolilactonadioles mixtos, policarbonatodioles, poliolefinadioles, poliacrilatodioles, bisfenol A-dioles alcoxilados, de dioles del tipo α - ω -dihidroalquilsiloxanos como sus compuestos alcoxilados con un peso molecular promedio M_n de desde 250 hasta 5000 g/mol.

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, hexametileno-1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetilo, 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, bisfenileno-4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetilo, 3,3'-dimetil-diisocianatodifenilmetano, las mezclas isoméricas 2,4' y 4-4'-diisocianatodifenilmetano y diisocianato dimérico C_{36} .

Los compuestos de fórmula general (V) se producen en condiciones conocidas para el experto en la técnica. La temperatura de reacción durante la reacción de condensación de los ácidos dicarboxílicos con diaminas o dioles se encuentra preferiblemente a de 100 a 250°C, de manera especialmente preferible a de 140 a 200°C. La razón de diamina y ácido policarboxílico se selecciona de tal manera que para n equivalentes de ácido policarboxílico se usan (n + 1) equivalentes de diamina, de modo que el producto de condensación presenta un índice de amina de preferiblemente 5 a 180 y de manera especialmente preferible desde 15 hasta 100, con respecto al 100% de sustancia activa.

Como compuestos de fórmula general (VI) se usan preferiblemente, cuando X representa O, ácido acrílico así como sus sales, tales como, por ejemplo, acrilato de sodio, acrilato de potasio o acrilato de amonio, y ésteres alquílicos del ácido acrílico de alcoholes lineales, ramificados o cicloalifáticos con de 1 a 22 átomos de C tales como, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de iso-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, acrilato

de iso-octilo, acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo, acrilato de octildecilo, acrilato de isodecilo, acrilato de laurilo, acrilato de tridecilo, acrilato de alquilo C₁₆/C₁₈, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de 2-norbornilo, acrilato de isobornilo, acrilato de dicitlopentadienilo, acrilato de dihidrodiclopentadienilo y acrilato de bencilo. También están comprendidos ésteres acrílicos del ácido acrílico tales como, por ejemplo, acrilato de fenilo o acrilato de 2-fenoxietilo. La utilización de ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico de dioles lineales, ramificados o cicloalifáticos con de 2 a 36 átomos de C, tales como, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo también es posible, así como también el uso de acrilatos de hidroxialquilo modificados con caprolactona y/o valerolactona, con un peso molecular promedio M_n de desde 220 hasta 1200, estando derivados los hidroxiacrilatos preferiblemente de dioles lineales, ramificados o cicloalifáticos con de 2 a 8 átomos de C. Los acrilatos de polioxialquileno, tales como acrilatos de polioxietileno, acrilatos de polioxipropileno o acrilatos de polioxibutileno, acrilatos de polioxietileno-polioxipropileno mixtos o mezclas de acrilatos de polioxietileno y acrilatos de polioxipropileno con acrilatos de oxialquileno homólogos superiores o con óxido de estireno con de 5 a 100 átomos de C se usan tanto en forma OH-funcional como con los extremos ocupados con alquilo, alilo o aralquilo con de 1 a 22 átomos de C tales como, por ejemplo, acrilato de metoxi, etoxi, lauroxi o estearoxipolioxietileno, acrilato de octoxi, estearoxi o alloxipolioxietileno-polioxipropileno o acrilato de nonilfenoxipolioxialquileno. También pueden usarse acrilatos de aminoalquilo tales como, por ejemplo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo o acrilato de N,N'-dimetilaminopropilo.

Para el caso en el que en los compuestos de fórmula general (VI) X representa NH, además de acrilamida también pueden usarse acrilamidas sustituidas tales como, por ejemplo, terc-butilamida del ácido acrílico, isopropilamida del ácido acrílico, amida del ácido N-metilacrilico, amida del ácido N-butoximetilacrilico, amida del ácido N-isobutoximetilacrilico, amida del ácido N,N'-dimetilaminopropilacrilico, fenilamida del ácido acrílico y ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS) así como sus sales. Si X representa NR, entonces se utiliza, por ejemplo, N,N'-dimetilamida del ácido acrílico. Las mezclas de los ésteres del ácido acrílico individuales entre sí y con las amidas del ácido acrílico también son según la invención.

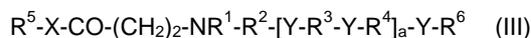
Como compuestos de fórmula general (VII) se tienen en cuenta preferiblemente los siguientes monoisocianatos: isocianato de metilo, isocianato de etilo, isocianato de propilo, isocianato de n-butilo, isocianato de terc-butilo, isocianato de isobutilo, isocianato de pentilo, isocianato de neopentilo, isocianato de 2-etilhexilo, isocianato de octilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de fenilo, isocianato de toluilo, isocianato de 1-naftilo, isocianato de 2-naftilo, isocianato de estearilo así como los monoadductos que contienen isocianato conocidos por el documento US 6.420.466 de fórmula general OCN-C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸, en la que R⁸ representa preferiblemente un resto alquilo C₁-C₂₂, arilo, aralquilo C₇-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₁₂, un resto alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileno, tratándose en el caso del resto oxialquileno de óxido de etileno, propileno o butileno, incluyendo sus mezclas, y partes del resto de oxialquileno pueden estar sustituidas por óxido de estireno o un poliéster iniciado con alcohol C₁-C₂₂, cicloalcohol C₅-C₁₂, aralcohol C₇-C₁₂ o un poliéster iniciado con alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileno a base de, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos C₁-C₁₈ o lactonas tales como, por ejemplo, β-propiolactona, δ-valerolactona, ε-caprolactona o ε-caprolactona sustituida con alquilo C₁-C₆, incluyendo sus mezclas. Los monoisocianatos individuales también pueden utilizarse en mezclas.

La reacción de adición entre los compuestos de fórmula general (V) y (VI) se realiza preferiblemente a una temperatura de reacción de desde 60 hasta 100°C, de manera especialmente preferible de 70 a 90°C. A este respecto la razón entre (V) y (VI) se selecciona de tal manera que para 1 mol de compuesto (V) cuando en el compuesto (II) R¹ representa H, se utilizan preferiblemente de 1,8 moles a 2,2 moles, de manera especialmente preferible de 1,9 moles a 2,1 moles, y de manera muy especialmente preferible 2 moles del compuesto de fórmula general (VI) y para el caso en el que en el compuesto (II) R¹ representa -(CH₂)₂-CO-X-R⁵, preferiblemente de 3,8 moles a 4,2 moles, de manera especialmente preferible de 3,9 moles a 4,1 moles, y de manera muy especialmente preferible 4 moles de compuesto (VI). Para el caso en el que en el compuesto (II) R¹ = -(CH₂)₂-CO-X-R⁵, pueden añadirse simultánea o sucesivamente los ésteres y amidas del ácido acrílico individualmente o en mezclas al compuesto (V). La reacción puede realizarse en presencia o ausencia de disolventes. Como disolventes son adecuados todos los disolventes alifáticos, aromáticos, próticos y apróticos tales como, por ejemplo, acetato de metoxipropilo, ciclohexano, tolueno, xileno, alquilbenzoles de alto punto de ebullición o isoparafinas, N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona, pero también alcoholes tales como etanol, propanol, i-butanol o glicoles tales como, por ejemplo, butilglicol. También pueden usarse mezclas de disolventes.

Para el caso en el que en el compuesto de fórmula general (II) R¹ representa CONH-R', representando R' R⁸ o C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸, a una temperatura de reacción de desde 50 hasta 100°C, de manera especialmente preferible de desde 60 hasta 80°C se añaden a 1 mol del aducto del compuesto (V) y (VI) preferiblemente de 1,8 moles a 2,2 moles, de manera especialmente preferible de 1,9 moles a 2,1 moles, de manera muy especialmente preferible 2 moles del compuesto de fórmula general (VII). Los monoisocianatos pueden ser iguales o diferentes. Esta reacción puede realizarse con o sin catalizador. Como catalizadores son adecuados tanto compuestos orgánicos de estaño tales como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño (DBTL) como aminas terciarias tales como, por ejemplo, diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO). La reacción puede realizarse con o sin disolvente. Como disolventes son adecuados todos los disolventes alifáticos, aromáticos y apróticos tales como, por ejemplo, acetato de metoxipropilo, ciclohexano, tolueno, xileno, alquilbenzoles de alto punto de ebullición o isoparafinas,

N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona. También pueden usarse mezclas de disolventes.

Los compuestos de fórmula general (III)



en la que R¹ representa H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ o CONH-R¹ y R² representa R⁸ o C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸,

5 pueden producirse, por ejemplo, haciendo reaccionar uno o varios compuestos de fórmula general (VIII):



10 en la que R², R³ y R⁴ independientemente entre sí representan un resto alquileo C₂-C₄₀, alquilenilo C₃-C₄₀, cicloalquileo C₅-C₄₀, arileno, aralquileo C₇-C₄₀ o polioxialquileo, tratándose en el caso del resto oxialquileo de óxido de etileno, propileno o butileno, incluyendo sus mezclas, y partes del resto oxialquileo pueden estar sustituidas por óxido de estireno, o un resto poliéster a base de, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos C₁-C₁₈ o lactonas tales como, por ejemplo, β-propiolactona, δ-valerolactona, ε-caprolactona o ε-caprolactona sustituida con alquilo C₁-C₆, incluyendo mezclas de las mismas,

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

a representa un número de desde 1 hasta 19, y

15 R⁶ representa un resto alquilo C₁-C₃₀, alqueniilo C₃-C₂₂, hidroxialquilo, cicloalquilo C₄-C₁₃, arilo o aralquilo C₇-C₁₂, con uno o varios compuestos de fórmula general (VI):



20 en la que R⁵ representa H, un resto alquilo C₁-C₂₂, arilo, aralquilo C₇-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, hidroxialquilo o N,N'-dialquilamino, un resto hidroxilo, alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo, tratándose en el caso del resto oxialquileo de óxido de etileno, propileno o butileno, incluyendo sus mezclas, y partes del resto oxialquileo pueden estar sustituidas por óxido de estireno o un poliéster iniciado con alcohol C₁-C₂₂, cicloalcohol C₅-C₁₂, aralcohol C₇-C₁₂ o un poliéster iniciado con alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo a base de, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos C₁-C₁₈ o lactonas tales como, por ejemplo, β-propiolactona, δ-valerolactona, ε-caprolactona o ε-caprolactona sustituida con alquilo C₁-C₆, incluyendo mezclas de las mismas,

25 X representa O, NH o NR⁹, y

R⁹ representa un resto alquilo C₁-C₂₂, arilo, aralquilo C₇-C₁₂, hidroxialquilo, cicloalquilo C₅-C₁₂,

y a continuación se hace reaccionar el producto dado el caso con compuestos de fórmula general (VII):



en la que R' representa R⁸ o -C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸ y

30 R⁸ representa un resto alquilo C₁-C₂₂, arilo, aralquilo C₇-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₁₂, un resto alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo, tratándose en el caso del resto oxialquileo de óxido de etileno, propileno o butileno, incluyendo sus mezclas, y partes del resto oxialquileo están sustituidas dado el caso por óxido de estireno, un poliéster iniciado con alcohol C₁-C₂₂, cicloalcohol C₅-C₁₂ o aralcohol C₇-C₁₂ o un poliéster iniciado con alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo a base de, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos C₁-C₁₈ o lactonas tales como, por ejemplo, β-propiolactona, δ-valerolactona, ε-caprolactona o ε-caprolactona sustituida con alquilo C₁-C₆, incluyendo mezclas de las mismas.

40 Los compuestos intermedios de fórmula general (VIII) se producen en condiciones conocidas para el experto en la técnica 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. Preferiblemente los compuestos de fórmula general (VIII) pueden producirse 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 el producto de

condensación de fórmula general (V) 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 (V) con el ácido monocarboxílico con separación de agua para dar el compuesto (VIII), presentando este producto de condensación un índice de amina de preferiblemente desde 3 hasta 80 y de manera especialmente preferible desde 8 hasta 50, con respecto al 100% de sustancia activa. 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.

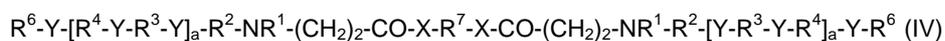
Los ácidos mono o policarboxílicos puede sustituirse parcialmente por mono o diisocianatos y las diaminas parcialmente por dioles, pudiendo existir entonces grupos éster, uretano y/o urea además de las agrupaciones de amida preferidas en los compuestos de fórmula general (VIII).

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

La reacción de adición entre los compuestos de fórmulas generales (VIII) y (VI) se realiza preferiblemente a una temperatura de reacción de desde 60 hasta 100°C, de manera especialmente preferible de desde 70 hasta 90°C. A este respecto la razón entre los compuestos de fórmulas generales (VIII) y (VI) se selecciona preferiblemente de tal manera que para 1 mol de compuesto de fórmula general (VIII), cuando en ésta R^1 representa H, se utilizan de 0,8 moles a 1,2 moles, de manera especialmente preferible de 0,9 moles a 1,1 moles, y de manera muy especialmente preferible 1 mol de compuesto de fórmula general (VI) y para el caso en el que en el compuesto de fórmula general (III) R^1 representa $(CH_2)_2-CO-X-R^5$, preferiblemente de 1,8 moles a 2,2 moles, de manera especialmente preferible de 1,9 moles a 2,1 moles, y de manera muy especialmente preferible 2 moles de compuesto (VI). Para el caso en el que en el compuesto (III) R^1 representa $(CH_2)_2-CO-X-R^5$, pueden añadirse simultánea o sucesivamente las amidas y los ésteres de ácido acrílico individualmente o en mezclas al compuesto de fórmula general (VIII). 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, alquilbenzoles de alto punto de ebullición o isoparafinas. También son adecuadas la N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona, pero también alcoholes tales como etanol, propanol, i-butanol o glicoles tales como, por ejemplo, butilglicol. También pueden usarse mezclas de disolventes.

Para el caso en el que en los compuestos de fórmula (III) R^1 representa $CONH-R'$ con $R'=R^8$ o $C_6H_3(CH_3)-NHCOOR^8$, preferiblemente a una temperatura de reacción de preferiblemente desde 50 hasta 100°C, de manera especialmente preferible de 60 a 80°C para 1 mol del aducto de los compuestos de fórmulas generales (VIII) y (VI) se añaden preferiblemente de 0,8 moles a 1,2 moles, de manera especialmente preferible de 0,9 moles a 1,1 moles, y de manera muy especialmente preferible 1 mol del compuesto de fórmula general (VII). Los monoisocianatos pueden ser iguales o diferentes. La reacción puede realizarse con o sin catalizador. Como catalizadores son adecuados tanto compuestos orgánicos de estaño tales como, por ejemplo, DBTL así como aminas terciarias tales como, por ejemplo, DABCO. Esta reacción puede realizarse con o sin disolvente. Como disolventes son adecuados todos los disolventes alifáticos, aromáticos y apróticos tales como, por ejemplo, acetato de metoxipropilo, ciclohexano, tolueno, xileno, alquilbenzoles de alto punto de ebullición o isoparafinas, N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona. También pueden usarse mezclas de disolventes.

Los compuestos de fórmula general (IV)



con $R^1 = -H, -(CH_2)_2-CO-X-R^5, -CONH-R'$ con $R'=R^8$ o $-C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$

pueden producirse, por ejemplo, haciendo reaccionar uno o varios compuestos de fórmula general (VIII):



5 en la que R^2 , R^3 y R^4 independientemente entre sí representan un resto alquileo $\text{C}_2\text{-C}_{40}$, alquenileno $\text{C}_3\text{-C}_{40}$, cicloalquileo $\text{C}_5\text{-C}_{40}$, arileno, aralquileo $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ o polioxialquileo, tratándose en el caso del resto oxialquileo de óxido de etileno, propileno o butileno, incluyendo sus mezclas, y partes del resto oxialquileo pueden estar sustituidas por óxido de estireno, o un resto poliéster a base de, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o lactonas tales como, por ejemplo, β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona o ϵ -caprolactona sustituida con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, incluyendo mezclas de las mismas,

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

10 y a representa un número de desde 1 hasta 19, y

R^6 representa un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, alquenilo $\text{C}_3\text{-C}_{22}$, hidroxialquilo, cicloalquilo $\text{C}_4\text{-C}_{13}$, arilo o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$,

con uno o varios compuestos de fórmula general (IX):



15 en la que R^7 representa un resto alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alquenileno $\text{C}_3\text{-C}_{18}$, cicloalquileo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, arileno, aralquileo $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ o polioxialquileo, tratándose en el caso del resto oxialquileo de óxido de etileno, propileno o butileno, incluyendo sus mezclas, y partes del resto oxialquileo pueden estar sustituidas por óxido de estireno, o un resto poliéster a base de, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o lactonas tales como, por ejemplo, β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona o ϵ -caprolactona sustituida con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, incluyendo mezclas de las mismas,

20 X representa O, NH o NR^9 , y

R^9 representa un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, arilo, aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$, hidroxialquilo, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$

y a continuación se hace reaccionar el producto dado el caso

(a) con uno o varios compuestos de fórmula general (VI):



25 en la que R^5 representa H, un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, arilo, aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, hidroxialquilo o N,N'-dialquilamino, un resto hidroxilo, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, cicloalcoxilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ o aralcoxi $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -polioxialquileo, tratándose en el caso del resto oxialquileo de óxido de etileno, propileno o butileno, incluyendo sus mezclas, y partes del resto oxialquileo pueden estar sustituidas por óxido de estireno o un poliéster iniciado con alcohol $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, cicloalcohol $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, aralcohol $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ o un poliéster iniciado con alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, cicloalcoxilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ o aralcoxi $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -polioxialquileo a base de, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o lactonas tales como, por ejemplo, β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona o ϵ -caprolactona sustituida con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, incluyendo mezclas de las mismas,

X representa O, NH o NR^9 , y

R^9 representa un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, arilo, aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$, hidroxialquilo, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, y/o

(b) uno o varios compuestos de fórmula general (VII):

35 $\text{R}'\text{-NCO} \quad (\text{VII})$

en la que R' representa R^8 o $\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-NHCOO-R}^8$ y

40 R^8 representa un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, arilo, aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ o cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, un resto alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, cicloalcoxilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ o aralcoxi $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -polioxialquileo, tratándose en el caso del resto oxialquileo de óxido de etileno, propileno o butileno, incluyendo sus mezclas, y partes del resto oxialquileo están sustituidas dado el caso por óxido de estireno, un poliéster iniciado con alcohol $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, cicloalcohol $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ o aralcohol $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ o un poliéster iniciado con alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, cicloalcoxilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ o aralcoxi $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -polioxialquileo a base de, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o lactonas tales como, por ejemplo, β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona o

ϵ -caprolactona sustituida con alquilo C₁-C₆, incluyendo mezclas de las mismas.

En el caso de los compuestos de fórmula general (IX), cuando X representa O, se trata preferiblemente de diacrilatos de dioles lineales, ramificados o cicloalifáticos con de 2 a 36 átomos de C, tales como, por ejemplo, diacrilato de etanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,10-decanodiol o diacrilato de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol. También están incluidos los diacrilatos de oligo y polioxialquilenos con de 10 a 100 átomos de C tales como, por ejemplo, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polioxietileno, diacrilato de polioxipropileno, diacrilato de polioxibutileno, diacrilato de polioxietileno-polioxibutileno, diacrilato de polioxipropileno-polioxibutileno, diacrilato de polioxietileno-polioxipropileno-polioxietileno así como diacrilato de uretano, diacrilato de epóxido de bisfenol A, diacrilato de bisfenol A etoxilado y/o propoxilado con de 1 a 15 grupos alcoxilo, diacrilato de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol etoxilado o propoxilado. También pueden utilizarse como compuestos de fórmula general (IX) diacrilatos de poliéster tales como, por ejemplo, diacrilatos de polilactona a base de caprolactona y/o valerolactona y diacrilatos de poliéter-poliéster mixtos.

Para el caso en el que X representa NH, se usan preferiblemente amidas del ácido bisacrílico tales como, por ejemplo, amida del ácido N,N'-metilbisacrílico o amida del ácido N,N'-(1,2-dihidroxietileno)bisacrílico. Los diacrilatos también pueden utilizarse en mezclas entre sí o junto con las amidas del ácido bisacrílico, también pueden usarse cantidades reducidas de triacrilatos tales como, por ejemplo, triacrilato de trimetilolpropano o triacrilato de trimetilolpropano alcoxilado.

La reacción de adición entre los compuestos de fórmula general (VIII) y (IX) se realiza preferiblemente a una temperatura de reacción de desde 60 hasta 100°C, de manera especialmente preferible de desde 70 hasta 90°C. A este respecto la razón entre los compuestos de fórmulas generales (VIII) y (IX) se selecciona preferiblemente de tal manera que para 1 mol del compuesto de fórmula general (IX), cuando en ésta R¹ representa H, se utilizan preferiblemente de 1,8 moles a 2,2 moles, de manera especialmente preferible de 1,9 moles a 2,1 moles, y de manera muy especialmente preferible 2 moles de compuesto (VIII). Cuando en el compuesto de fórmula general (IV) R¹ representa (CH₂)₂-CO-X-R⁵, preferiblemente para 1 mol del aducto de los compuestos de fórmulas generales (VIII) y (IX) a una temperatura de reacción de preferiblemente desde 60 hasta 100°C, de manera especialmente preferible de 70 a 90°C, se utilizan preferiblemente de 1,8 moles a 2,2 moles, de manera especialmente preferible de 1,9 moles a 2,1 moles, y de manera muy especialmente preferible 2 moles de compuesto (VI). 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, compuestos aromáticos de alto punto de ebullición o isoparafinas. También son adecuadas la N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona, pero también alcoholes tales como etanol, propanol, i-butanol o glicoles tales como, por ejemplo, butilglicol. También pueden usarse mezclas de disolventes.

Para el caso en el que en el compuesto de fórmula general (IV) R¹ representa CONH-R' con R' = R⁸ o -C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸, a una temperatura de reacción de preferiblemente desde 50 hasta 100°C, de manera especialmente preferible de desde 60 hasta 80°C para preferiblemente 1 mol del aducto de los compuestos de fórmulas generales (VIII) y (IX) se añaden preferiblemente de 1,8 moles a 2,2 moles, de manera especialmente preferible de 1,9 moles a 2,1 moles, y de manera muy especialmente preferible 2 moles del compuesto de fórmula general (VII). Los monoisocianatos pueden ser iguales o diferentes. Esta reacción puede realizarse con o sin catalizador. Como catalizadores son adecuados tanto los compuestos orgánicos de estaño tales como, por ejemplo, DBTL, como las aminas terciarias tales como, por ejemplo, DABCO. Esta reacción puede realizarse con o sin disolvente. Como disolventes son adecuados todos los disolventes alifáticos, aromáticos y apróticos tales como, por ejemplo, acetato de metoxipropilo, ciclohexano, tolueno, xileno, alquilbencenos de alto punto de ebullición o isoparafinas, N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona. También pueden usarse mezclas de disolventes.

Además la presente invención se refiere al uso de los polímeros que contienen amida según la invención o de los polímeros que contienen amida obtenidos mediante el procedimiento según la invención como aditivos de control de la reología, en particular en lacas que contienen disolvente y libres de disolvente a base de aglutinantes tales como, por ejemplo, poliuretanos (1K y 2K), poliacrilatos, resinas de poliéster, alquídicas y epoxídicas, plastisoles y organosoles de PVC, recubrimientos de base epoxídica y resinas de poliéster insaturadas. Por lacas pueden entenderse también esmaltes de uñas, tal como se describen, por ejemplo, en la patente US 6.156.325.

La cantidad utilizada de los polímeros que contienen amida según la invención asciende a habitualmente 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 polímeros que contienen amida según la invención o de los polímeros que contienen amida obtenidos mediante el procedimiento según la invención.

Ejemplos**Ejemplo 1:**

5 En un matraz de 3 bocas de 1 litro con agitador, separador de agua y termómetro se pesan sucesivamente 226,4 g (0,4 moles) del ácido dimérico Pripol™ 1006 (ácido graso dimerizado, hidratado, Uniqema), 69,6 g (0,6 moles) de hexametildiamina y 127 g de Shellsol A (hidrocarburo aromático de alto punto de ebullición, Shell Chemicals) y se calientan lentamente hasta 170°C. El agua que se libera lentamente durante la reacción se separa de manera azeotrópica mediante el separador de agua. El producto de condensación presenta un índice de amina de aproximadamente 54. Después se enfría la mezcla de reacción hasta 50°C.

Ejemplo 2:

10 En un matraz de 3 bocas de 1 litro con agitador, separador de agua y termómetro se pesan sucesivamente 226,4 g (0,4 moles) del ácido dimérico Pripol™ 1006 (Uniqema), 55,7 g (0,48 moles) de hexametildiamina y 121 g de Shellsol D40 (hidrocarburo desaromatizado, Shell Chemicals) y se calientan lentamente hasta 170°C. El agua que se libera lentamente durante la reacción se separa de manera azeotrópica mediante el separador de agua. El producto de condensación presenta un índice de amina de aproximadamente 23. Después se enfría la mezcla de reacción hasta 50°C.

Ejemplo 3:

20 En un matraz de 3 bocas de 1 litro con agitador, separador de agua y termómetro se pesan sucesivamente 226,4 g (0,4 moles) del ácido dimérico Pripol™ 1006 (Uniqema), 69,6 g (0,6 moles) de hexametildiamina y 152 g de Shellsol D40 y se calientan lentamente hasta 170°C. El agua que se libera lentamente durante la reacción se separa de manera azeotrópica mediante el separador de agua. El producto de condensación presenta un índice de amina de aproximadamente 51. A continuación se añaden 57,6 g (0,2 moles) de ácido graso de talol (mezcla de ácidos monocarboxílicos con un alto contenido en ácido oleico y linoleico y aproximadamente un 2% de ácidos resínicos (ácido abiético), Arizona Chemical GmbH) y el agua que se libera durante esta reacción se separa de manera azeotrópica mediante el separador de agua. Este producto de condensación presenta un índice de amina de aproximadamente 23. Después se enfría la mezcla de reacción hasta 50°C.

Ejemplo 4:

30 En un matraz de 3 bocas de 1 litro con agitador, separador de agua y termómetro se pesan sucesivamente 232 g (0,4 moles) del ácido dimérico Pripol™ 1017 (ácido graso dimerizado, insaturado, Uniqema), 55,7 g (0,48 moles) de hexametildiamina y 133 g de Cobersol B 60 (mezcla de hidrocarburos isoparafínicos, isoalcanos C9 - C12, Cölnner Benzin-Raffinerie) y se calientan lentamente hasta 170°C. El agua que se libera lentamente durante la reacción se separa de manera azeotrópica mediante el separador de agua. El producto de condensación presenta un índice de amina de aproximadamente 22. A continuación se añaden 22,8 g (0,08 moles) de ácido esteárico y el agua que se libera durante esta reacción se separa de manera azeotrópica mediante el separador de agua. Este producto de condensación presenta un índice de amina de aproximadamente 10,5. Después se enfría la mezcla de reacción hasta 50°C.

Ejemplo 5:

40 En un matraz de 3 bocas de 1 litro con agitador, separador de agua y termómetro se pesan sucesivamente 214,5 g (0,375 moles) del ácido dimérico Empol® 1062 (ácido graso dimerizado destilado, parcialmente hidratado, Cognis), 68,1 g (0,5 moles) de m-xililendiamina y 121 g de Cobersol B 60 y se calientan lentamente hasta 170°C. El agua que se libera lentamente durante la reacción se separa de manera azeotrópica mediante el separador de agua. El producto de condensación presenta un índice de amina de aproximadamente 35. Después se enfría la mezcla de reacción hasta 50°C.

Ejemplo 6:

45 En un matraz de 3 bocas de 1 litro con agitador, separador de agua y termómetro se pesan sucesivamente 146 g (1 mol) de ácido adípico, 180 g (1,25 moles) de octametildiamina y 140 g de Shellsol A y se calientan lentamente hasta 170°C. El agua que se libera lentamente durante la reacción se separa de manera azeotrópica mediante el separador de agua. El producto de condensación presenta un índice de amina de aproximadamente 63. Después se enfría la mezcla de reacción hasta 50°C.

Ejemplo 7:

50 En un matraz de 3 bocas de 500 ml con agitador, condensador de reflujo y termómetro se pesan sucesivamente

150,9 g (0,075 moles) del producto de condensación del ejemplo 1 y 17 g (0,15 moles) de N-isopropilacrilamida y se calientan hasta 80°C. Se agita la mezcla de reacción durante 3 h. Entonces se diluye el producto con i-butanol hasta un contenido en sólidos del 40%.

Ejemplo 8:

- 5 En un matraz de 3 bocas de 500 ml con agitador, condensador de reflujo y termómetro se pesan sucesivamente 143,4 g (0,03 moles) del producto de condensación del ejemplo 2 y 13 g (0,06 moles) de acrilato de isodecilo y se calientan hasta 80°C. Se agita la mezcla de reacción durante 3 h. Entonces se diluye el producto con i-butanol hasta un contenido en sólidos del 40%.

Ejemplo 9:

- 10 En un matraz de 3 bocas de 500 ml con agitador, condensador de reflujo y termómetro se pesan sucesivamente 143,4 g (0,03 moles) del producto de condensación del ejemplo 2 y 16 g (0,06 moles) de acrilato de polioxietileno 200 (Blemmer® AE 200, NOF) y se calientan hasta 80°C. Se agita la mezcla de reacción durante 3 h. Entonces se diluye el producto con i-butanol hasta un contenido en sólidos del 40%.

Ejemplo 10:

- 15 En un matraz de 3 bocas de 500 ml con agitador, condensador de reflujo y termómetro se pesan sucesivamente 143,8 g (0,06 moles) del producto de condensación del ejemplo 3 y 15 g (0,03 moles) de diacrilato de polioxietileno 400 (Sartomer™ 344, Cray Valley) y se calientan hasta 80°C. Se agita la mezcla de reacción durante 3 h. Entonces se diluye el producto con i-butanol hasta un contenido en sólidos del 40%.

Ejemplo 11:

- 20 En un matraz de 3 bocas de 500 ml con agitador, condensador de reflujo y termómetro se pesan sucesivamente 143,8 g (0,06 moles) del producto de condensación del ejemplo 3 y 4,6 g (0,03 moles) de N,N'-metilenbisacrilamida y se calientan hasta 80°C. Se agita la mezcla de reacción durante 3 h. Entonces se diluye el producto con i-butanol hasta un contenido en sólidos del 40%.

Ejemplo 12:

- 25 En un matraz de 3 bocas de 500 ml con agitador, condensador de reflujo y termómetro se pesan sucesivamente 154,97 g (0,03 moles) del producto de condensación del ejemplo 4 y 18 g (0,03 moles) de acrilato de polioxietileno 400 (Blemmer® AE 400, NOF) y se calientan hasta 80°C. Se agita la mezcla de reacción durante 3 h. Entonces se diluye el producto con i-butanol hasta un contenido en sólidos del 40%.

Ejemplo 13:

- 30 En un matraz de 3 bocas de 500 ml con agitador, condensador de reflujo y termómetro se pesan sucesivamente 154,97 g (0,03 moles) del producto de condensación del ejemplo 4 y 9,7 g (0,03 moles) de acrilato de estearilo y se calientan hasta 80°C. Se agita la mezcla de reacción durante 3 h. Entonces se diluye el producto con i-butanol hasta un contenido en sólidos del 40%.

Ejemplo 14:

- 35 En un matraz de 3 bocas de 500 ml con agitador, condensador de reflujo y termómetro se pesan sucesivamente 154,97 g (0,03 moles) del producto de condensación del ejemplo 4 y 12,5 g (0,03 moles) de acrilato de lauroxipolioxietileno 200 (Blemmer® ALE 200, NOF) y se calientan hasta 80°C. Se agita la mezcla de reacción durante 3 h. A continuación se añaden 9 g (0,03 moles) de isocianato de estearilo y se agita durante 2 h más a 80°C. Entonces se diluye el producto con i-butanol hasta un contenido en sólidos del 30%.

- 40 **Ejemplo 15:**

En un matraz de 3 bocas de 500 ml con agitador, condensador de reflujo y termómetro se pesan sucesivamente 153,77 g (0,05 moles) del producto de condensación del ejemplo 5 y 34,4 g (0,1 moles) de Tone™ M 100 (producto de adición de acrilato de hidroxietilo con 2 moles de ε-caprolactona, DOW) y se calientan hasta 80°C. Se agita la mezcla de reacción durante 3 h. Entonces se diluye el producto con i-butanol hasta un contenido en sólidos del 30%.

- 45 **Ejemplo 16:**

5 En un matraz de 3 bocas de 500 ml con agitador, condensador de reflujo y termómetro se pesan sucesivamente 82,86 g (0,05 moles) del producto de condensación del ejemplo 6 y 24 g (0,1 moles) de acrilato de laurilo y se calientan hasta 80°C. Se agita la mezcla de reacción durante 3 h. A continuación se añaden 24,8 g (0,1 moles) del prepolímero de isocianato de fórmula $\text{OCN-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-NHCOOC}_4\text{H}_9$ del documento US 6.420.466 y se agita durante 2 h más a 80°C. Entonces se diluye el producto con i-butanol hasta un contenido en sólidos del 30%.

Ejemplos de aplicación

Formulación de laca blanca: laca blanca Degalan, 28% de aglutinante, 20% de TiO_2

Degalan® LP 64/12, al 35% en Shellsol A (acrilato termoplástico, disuelto al 35% en Shellsol A, Röhm GmbH)	34,4
Disperbyk® 110	0,6
Kronos 2160 (TiO_2)	20

10 Dispersión: 30 min. Dispermat, 40°C, 18 m/s de velocidad circunferencial (8000 rpm, disco de teflón de 4,5 cm) perlas de vidrio 1 mm 1:1 con material de molienda

Degalan® LP 64/12, al 35% en Shellsol A	45
	100

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

Procesamiento: añadir el aditivo con agitación al Dispermat, disco dentado de 2,5 cm, 1000 rpm, 2 min.

15 Comprobación final: comprobación de la eficacia reológica en forma del límite de descolgamiento. Para ello se aplican los sistemas de laca aditivados con la rasqueta nivelada de 50 - 500 μm y 550 - 1000 μm sobre tarjetas de contraste 2801 de BYK Gardner con un banco de aplicación automática de BYK Gardner (velocidad 3 cm/s). Las tarjetas de contraste se secan colgadas en vertical. La resistencia a la fluidez se mide en húmedo en μm . Ésta es una medida de la eficacia reológica. Los resultados se presentan en la tabla 1.

20 Tabla 1

Aditivo	Límite de descolgamiento [μm]
Control (sin aditivo)	90
Ejemplo 7	700
Ejemplo 8	900
Ejemplo 9	850
Ejemplo 10	850
Ejemplo 11	1000
Ejemplo 12	600

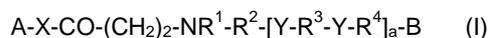
ES 2 385 249 T3

(continuación)

Aditivo	Límite de descolgamiento [μm]
Ejemplo 13	900
Ejemplo 14	650
Ejemplo 15	650
Ejemplo 16	550

REIVINDICACIONES

1. Polímeros que contienen amida de fórmula general (I)



así como sus sales con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos, en la que

5 A representa R^5 o $R^6-Y-[R^4-Y-R^3-Y]_b-R^2-NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^7$ y

B representa $Y-R^6$ o $NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^5$, y en la que

R^1 representa H, $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ y/o $CONH-R'$ con $R' = R^8$ o $-C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$,

R^2, R^3, R^4 y R^7 independientemente entre sí representan un resto alquileo C_1-C_{40} , alquenileno C_3-C_{40} , cicloalquileo C_5-C_{40} , arileno, aralquileo C_7-C_{40} o polioxialquileo o un resto poliéster,

10 R^5 representa H, un resto alquilo C_1-C_{22} , arilo, aralquilo C_7-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_{12} , hidroxialquilo o N,N'-dialquilamino, un resto hidroxilo, alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_5-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo, o un poliéster iniciado con alcohol C_1-C_{22} , cicloalcohol C_5-C_{12} , aralcohol C_7-C_{12} o un poliéster iniciado con alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_5-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo,

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

15 R^8 representa un resto alquilo C_1-C_{22} , arilo, aralquilo C_7-C_{12} o cicloalquilo C_5-C_{12} , un resto alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_5-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo, un poliéster iniciado con alcohol C_1-C_{22} , cicloalcohol C_5-C_{12} o aralcohol C_7-C_{12} o un poliéster iniciado con alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_6-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo,

X representa restos O, NH o NR^9 iguales o diferentes,

R^9 representa un resto alquilo C_1-C_{22} , arilo, aralquilo C_7-C_{12} , hidroxialquilo, cicloalquilo C_5-C_{12} ,

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

a y b independientemente entre sí representan un número de desde 1 hasta 19.

25 2. Polímeros que contienen amida según la reivindicación 1, en los que en el caso de que uno o varios de los restos R^2, R^3, R^4, R^5, R^7 y/o R^8 contengan una fracción de polioxialquileo, este resto o estos restos está(n) constituido(s) por 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 las unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno están sustituidas por unidades de estireno.

3. Polímeros que contienen amida según la reivindicación 1 ó 2, en los que en el caso de que uno o varios de los restos R^2, R^3, R^4, R^5, R^7 y/o R^8 comprendan un resto poliéster, este resto o estos restos está(n) constituido(s) a base de uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos C_1-C_{18} o una o varias lactonas.

30 4. Polímeros que contienen amida según la reivindicación 3, en los que la lactona o las lactonas se seleccionan del grupo que comprende β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona y ϵ -caprolactona sustituida con alquilo C_1-C_6 .

5. Polímeros que contienen amida según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en los que

R^1 representa H, $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ y/o $CONH-R'$ con $R' = R^8$ o $-C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$,

R^2 y R^4 independientemente entre sí representan un resto alquileo C_2-C_{18} , aralquileo C_7-C_{15} ,

35 R^3 representa un resto alquileo C_2-C_{40} , alquenileno C_3-C_{40} , cicloalquileo C_5-C_{40} , arileno, aralquileo C_7-C_{40} ,

R^5 representa H, un resto alquilo C_1-C_{22} , cicloalquilo C_5-C_{12} , hidroxialquilo, un resto hidroxilo, alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_5-C_{12} o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo, o un poliéster iniciado con alcohol C_1-C_{22} , cicloalcohol C_5-C_{12} , aralcohol C_7-C_{12} o un poliéster iniciado con alcoxilo C_1-C_{22} , cicloalcoxilo C_5-C_{12} , o aralcoxi C_7-C_{12} -polioxialquileo,

R^6 representa un resto alquilo C_1-C_{30} o un resto alquenilo C_3-C_{22} ,

R⁷ representa un resto alquileo C₁-C₁₈ o un resto polioxialquileo,

R⁸ representa un resto alquilo C₁-C₂₂,

X representa restos O o NH iguales o diferentes,

Y representa uno o varios de los siguientes grupos NHCO y CONH, y

5 a y b independientemente entre sí representan un número de desde 1 hasta 19.

6. Polímeros que contienen amida según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en los que

R¹ representa H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ y/o CONH-R' con R' = R⁸ o -C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸,

R² y R⁴ independientemente entre sí representan un resto alquileo C₂-C₁₂, aralquileo C₇-C₁₂,

R³ representa un resto alquileo C₂-C₄₀, alquilenilo C₃-C₄₀, cicloalquileo C₅-C₄₀, arileno, aralquileo C₇-C₄₀,

10 R⁵ representa H, un resto alquilo C₁-C₂₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, hidroxialquilo, un resto hidroxilo, alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo, o un poliéster iniciado con alcohol C₁-C₂₂, cicloalcohol C₅-C₁₂, aralcohol C₇-C₁₂ o un poliéster iniciado con alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo,

R⁶ representa un resto alquilo C₁₂-C₃₀ o un resto alquilenilo C₁₂-C₂₂,

R⁷ representa un resto alquileo C₁-C₁₈ o un resto polioxialquileo,

15 R⁸ representa un resto alquilo C₁-C₂₂,

X representa restos O o NH iguales o diferentes,

Y representa uno o varios de los siguientes grupos NHCO y CONH, y

a y b independientemente entre sí representan un número de desde 1 hasta 7.

7. Polímeros que contienen amida según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en los que

20 R¹ representa H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ y/o CONH-R' con R' = R⁸ o -C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸,

R² y R⁴ independientemente entre sí representan un resto alquileo C₂-C₈, aralquileo C₇-C₉,

R³ representa un resto alquileo C₃₀-C₄₀, alquilenilo C₃₀-C₄₀, cicloalquileo C₃₀-C₄₀, arileno, aralquileo C₃₀-C₄₀,

25 R⁵ representa H, un resto alquilo C₁-C₂₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, hidroxialquilo, un resto hidroxilo, alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo, o un poliéster iniciado con alcohol C₁-C₂₂, cicloalcohol C₅-C₁₂, aralcohol C₇-C₁₂ o un poliéster iniciado con alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo,

R⁶ representa un resto alquilo C₁₂-C₂₀ o un resto alquilenilo C₁₂-C₂₀,

R⁷ representa un resto alquileo C₁-C₁₈ o un resto polioxialquileo,

R⁸ representa un resto alquilo C₁-C₂₂,

X representa restos O o NH iguales o diferentes,

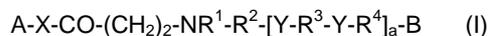
30 Y representa uno o varios de los siguientes grupos NHCO y CONH, y

a y b independientemente entre sí representan un número de desde 1 hasta 7.

8. Polímeros que contienen amida según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque R¹ representa hidrógeno, CONH-C₁₈H₃₇ y/o CONH-C₆H₃(CH₃)-NHCOOC₄H₉, y/o R² y R⁴ representan un resto hexametileno, octametileno o m-xilileno, y/o R³ representa un resto C₃₄, y/o R⁶ representa un resto alquilo C₁₇ o un

resto alquenilo C₁₇ y/o X representa O o NH y/o Y representa CONH y/o NHCO y/o a y b representan en cada caso un número de desde 2 hasta 5.

9. Procedimiento para la producción de polímeros que contienen amida de fórmula general (I)



5 así como sus sales con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos, en la que

A representa R⁵ o R⁶-Y-[R⁴-Y-R³-Y]_b-R²-NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁷ y

B representa Y-R⁶ o NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁵, y en los que

R¹ representa H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ y/o CONH-R' con R' = R⁸ o -C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸,

10 R², R³, R⁴ y R⁷ independientemente entre sí representan un resto alquileo C₁-C₄₀, alquenileo C₃-C₄₀, cicloalquileo C₅-C₄₀, arileno, aralquileo C₇-C₄₀ o polioxialquileo o representan un resto poliéster,

R⁵ representa H, un resto alquilo C₁-C₂₂, arilo, aralquilo C₇-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, hidroxialquilo o N,N'-dialquilamino, un resto hidroxilo, alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo, o un poliéster iniciado con alcohol C₁-C₂₂, cicloalcohol C₅-C₁₂, aralcohol C₇-C₁₂ o un poliéster iniciado con alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo,

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

R⁸ representa un resto alquilo C₁-C₂₂, arilo, aralquilo C₇-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₁₂, un resto alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₅-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo, un poliéster iniciado con alcohol C₁-C₂₂, cicloalcohol C₅-C₁₂ o aralcohol C₇-C₁₂ o un poliéster iniciado con alcoxilo C₁-C₂₂, cicloalcoxilo C₆-C₁₂ o aralcoxi C₇-C₁₂-polioxialquileo,

X representa restos O, NH o NR⁹ iguales o diferentes,

20 R⁹ representa un resto alquilo C₁-C₂₂, arilo, aralquilo C₇-C₁₂, hidroxialquilo, cicloalquilo C₅-C₁₂,

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

a y b independientemente entre sí representan un número de desde 1 hasta 19,

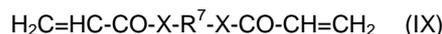
caracterizado porque

(A) uno o varios compuestos de fórmulas generales (V) y (VIII)

25
$$H_2N-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-NH_2 \quad (V)$$



se hacen reaccionar con uno o varios compuestos de fórmulas generales (VI) y (IX)



30 formándose compuestos con R¹ = hidrógeno,

utilizándose para 1 mol de grupos NH₂ en los compuestos de fórmulas generales (V) y (VIII) de 0,8 a 1,2 moles de grupos CH=CH₂ en los compuestos de fórmulas (VI) y (IX), y

(B) para el caso en el que R¹ representa total o parcialmente (CH₂)₂-CO-X-R⁵ y/o CONH-R', los compuestos de la etapa (A) se hacen reaccionar con

35 uno o varios compuestos de fórmulas generales (VI) y (VII)



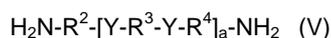


utilizándose para 1 mol de grupos NR^1 en los compuestos de la etapa (A) hasta 1,2 moles de compuestos de fórmula general (VI) y/o (VII), y

- 5 (C) para el caso en el que en el caso de los compuestos de fórmula general (I) se trata de sales de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos, tiene lugar una reacción de los compuestos de la etapa (A) o (B) con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos.

10. Procedimiento para la producción de polímeros que contienen amida según la reivindicación 9, en el que

(A) uno o varios compuestos de fórmula general (V)



- 10 se hacen reaccionar con uno o varios compuestos de fórmula general (VI)

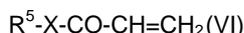


formándose compuestos con $R^1 =$ hidrógeno,

utilizándose para 1 mol de grupos NH_2 en los compuestos de fórmula general (V) de 0,8 a 1,2 moles de grupos $CH=CH_2$ en los compuestos de fórmula (VI), y

- 15 (B) para el caso en el que R^1 representa total o parcialmente $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ y/o $CONH-R^1$, los compuestos de la etapa (A) se hacen reaccionar con

uno o varios compuestos de fórmulas generales (VI) y (VII)



- 20 utilizándose para 1 mol de grupos NR^1 en los compuestos de la etapa (A) hasta 1,2 moles de compuestos de fórmula general (VI) y/o (VII), y

(C) para el caso en el que en el caso de los compuestos de fórmula general (I) se trata de sales de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos, tiene lugar una reacción de los compuestos de la etapa (A) o (B) con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos.

- 25 11. Procedimiento para la producción de polímeros que contienen amida según la reivindicación 9, en el que

(A) uno o varios compuestos de fórmula general (VIII)



se hacen reaccionar con uno o varios compuestos de fórmula general (VI)



- 30 formándose compuestos con $R^1 =$ hidrógeno,

utilizándose para 1 mol de grupos NH_2 en los compuestos de fórmula general (VIII) de 0,8 a 1,2 moles de grupos $CH=CH_2$ en los compuestos de fórmula (VI), y

(B) para el caso en el que R^1 representa total o parcialmente $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ y/o $CONH-R^1$, los compuestos de la etapa (A) se hacen reaccionar con

- 35 uno o varios compuestos de fórmulas generales (VI) y (VII)



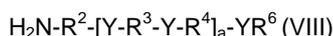


utilizándose para 1 mol de grupos NR^1 en los compuestos de la etapa (A) hasta 1,2 moles de compuestos de fórmula general (VI) y/o (VII), y

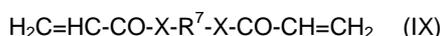
- 5 (C) para el caso en el que en el caso de los compuestos de fórmula general (I) se trata de sales de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos, tiene lugar una reacción de los compuestos de la etapa (A) o (B) con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos.

12. Procedimiento para la producción de polímeros que contienen amida según la reivindicación 9, en el que

(A) uno o varios compuestos de fórmula general (VIII)



- 10 se hacen reaccionar con uno o varios compuestos de fórmula general (IX)



formándose compuestos con $R^1 =$ hidrógeno,

utilizándose para 1 mol de grupos NH_2 en los compuestos de fórmula general (VIII) de 0,8 a 1,2 moles de grupos $CH=CH_2$ en los compuestos de fórmula (IX), y

- 15 (B) para el caso en el que R^1 representa total o parcialmente $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ y/o $CONH-R^1$, los compuestos de la etapa (A) se hacen reaccionar con

uno o varios compuestos de fórmulas generales (VI) y (VII)



- 20 utilizándose para 1 mol de grupos NR^1 en los compuestos de la etapa (A) hasta 1,2 moles de compuestos de fórmula general (VI) y/o (VII), y

(C) para el caso en el que en el caso de los compuestos de fórmula general (I) se trata de sales de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos, tiene lugar una reacción de los compuestos de la etapa (A) o (B) con ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos.

- 25 13. Procedimiento para la producción de polímeros que contienen amida según una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la cantidad indicada en la etapa (B) de los compuestos de fórmula general (VI) no se utiliza en la etapa (B), sino ya en la etapa (A) además de la cantidad indicada en la etapa (A) de los compuestos de fórmula general (VI).

14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 9 a 13, en el que la reacción en la etapa (A) se realiza a una temperatura de desde 60 hasta 100°C, preferiblemente de 70 a 90°C.

- 30 15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 9 a 14, en el que la reacción en la etapa (B), en el caso de la reacción con compuestos de fórmula general (VII), se realiza a una temperatura de desde 50 hasta 100°C, preferiblemente de 60 a 80°C y en el caso de la reacción con un compuesto de fórmula general (VI) a una temperatura de desde 60 hasta 100°C, preferiblemente de 70 a 90°C.

- 35 16. Uso de los polímeros que contienen amida según las reivindicaciones 1 a 8 u obtenidos mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 15, como aditivo de control de la reología.

17. Uso según la reivindicación 16, en el que el aditivo de control de la reología se emplea en lacas libres de disolvente y que contienen disolvente a base de aglutinantes tales como poliuretanos (1K y 2K), poliacrílatos, resinas de poliéster, alquídicas y epoxídicas, plastisoles y organosoles de PVC, recubrimientos de base epoxídica y resinas de poliéster insaturadas.

- 40 18. Uso según una de las reivindicaciones 16 ó 17, en el que el aditivo de control de la reología se usa en una cantidad de desde el 0,05 hasta el 5,0% en peso de sustancia activa, preferiblemente del 0,1 al 3,0% en peso de

sustancia activa, de manera especialmente preferible del 0,2 al 2,0% en peso de sustancia activa, con respecto al peso total de la composición en la que se utiliza el aditivo de control de la reología.

19. Composiciones poliméricas endurecidas y no endurecidas que contienen polímeros que contienen amida según las reivindicaciones 1 a 8 u obtenidos mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 15.