

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 442**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)
C07C 273/18 (2006.01)
C07C 275/40 (2006.01)
C09D 5/04 (2006.01)
C09D 7/00 (2008.01)
C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2015 PCT/EP2015/058210**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15158794**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2015 E 15721132 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 3131939**

54 Título: **Preparaciones de urea estables al almacenamiento adecuadas como agentes para el control de la reología**

30 Prioridad:

15.04.2014 EP 14164795

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

19.07.2018

73 Titular/es:

**BYK-CHEMIE GMBH (100.0%)
Abelstrasse 45
46483 Wesel, DE**

72 Inventor/es:

**LEUTFELD, DANIELA;
EBERHARDT, MARC;
NAGELSDIEK, RENÉ;
BÜHNE, SYLVIA;
OMEIS, JÜRGEN y
JACOBS, BERTHOLD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 676 442 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

Preparaciones de urea estables al almacenamiento adecuadas como agentes para el control de la reología

La presente invención se refiere a preparaciones de urea con elevada estabilidad al almacenamiento, su uso para el control de la reología de mezclas líquidas y formulaciones que contienen las preparaciones de urea de acuerdo con la invención.

Para controlar la reología de sistemas líquidos, en particular sistemas líquidos de recubrimiento, se usan sustancias auxiliares para la reología, predominantemente bentonitas modificadas por vía orgánica, ácidos silícicos, aceite hidrogenado de ricino y ceras de poliamida.

En el uso de estas sustancias auxiliares para la reología, es desventajoso que usualmente ellas están presentes en forma de sólidos secos. En consecuencia, por ello dichas sustancias auxiliares para la reología son solubilizadas antes del uso hasta dar un producto intermedio, mediante el uso de solventes y fuerzas de cizallamiento. De modo alternativo, las sustancias auxiliares para la reología no solubilizadas pueden ser usadas también de modo que éstas sean incorporadas en el sistema líquido de aplicación, por ejemplo un sistema de recubrimiento, mediante control focalizado de temperatura. Si este control de temperatura no ocurre de acuerdo con los procedimientos objetivo, entonces típicamente en los sistemas de recubrimiento listos ocurren cristalitas, las cuales pueden conducir a imperfecciones en el recubrimiento.

Una desventaja general del uso de estas sustancias auxiliares para la reología, es que éstas causan turbidez y formaciones de nubosidades (*Haze*) en recubrimientos claros, transparentes. Además, es indeseable la exposición a productos secos, en forma de polvo, que pueden causar polvos finos en el procesamiento.

Las soluciones de componentes especiales de urea representan una alternativa líquida de aplicación a estos agentes sólidos para el control de la reología. Tales soluciones son usadas frecuentemente en la práctica y son descritas por ejemplo en el documento EP-A-1188779. Como solventes se mencionan aquí de manera explícita solventes polares/apróticos como dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-pirrolidona y N-butil-pirrolidona, en los que en los ejemplos se usan exclusivamente dimetilacetamida y N-metil-pirrolidona. El documento DE-A-19919482 divulga el uso de dimetilsulfóxido, dimetilformamida y -acetamida, N-metil-pirrolidona, N-butil-pirrolidona y N-alkil-pirrolidonas comparables sin mencionar o incluso usar de modo explícito las últimas, como medios adecuados para disolver los derivados de urea. En el documento EP-A-0006252 se menciona, aparte de N-metil-pirrolidona, N-butil-pirrolidona, dimetilsulfóxido, dimetilformamida y -acetamida también N,N,N',N'-tetrametil urea. En el marco de la invención mencionada previamente, se usó sin embargo sólo dimetilsulfóxido, dimetilformamida y N-metil-pirrolidona en los ejemplos. Como alternativa ventajosa frente a N-metil-pirrolidona, en el documento DE-A-102008059702 se propone el uso de los denominados líquidos iónicos, los cuales son de hecho productos fundidos de sales, que son líquidos a condiciones moderadas de temperatura (usualmente por debajo de 80°C, en el caso ideal a temperatura ambiente). Las propiedades moduladoras de la reología de componentes de urea disueltos son usualmente bastante buenas, en las que sin embargo en muchos casos existe el deseo por un comportamiento modulador de la reología aún más optimizado. Frecuentemente se habla de un comportamiento optimizado, no sólo en la eficacia reológica mejorada, sino dado el caso también en una amplia compatibilidad en formulaciones relevantes de aplicación, por ejemplo sistemas que contienen aglutinantes.

Otro aspecto que debe considerarse en la relación con sustancias auxiliares de reología preparadas en forma líquida, es su estabilidad al almacenamiento. Así, largos tiempos de almacenamiento o una elevada tensión de almacenamiento, por ejemplo en un almacenamiento bajo oscilaciones de temperatura, pueden conducir a una reducida estabilidad en el almacenamiento y con ello una reducida eficacia acompañante en el sistema objetivo. Mientras los componentes de urea debieran desplegar su acción moduladora de la reología en los sistemas de aplicación, por ejemplo por cristalización en estos sistemas es entonces extremadamente indeseado un efecto espesante de los componentes de urea o incluso una separación por cristalización en la forma almacenada de la preparación de urea. La elección anterior de preparaciones estables al almacenamiento está esencialmente limitada a sistemas que contienen los solventes mencionados anteriormente. Por ello, la elección de solventes adecuados es difícil, puesto que en particular estos tienen que ser compatibles con los sistemas de aplicación posteriores, tienen que asegurar simultáneamente también una suficiente estabilidad al almacenamiento de la composición preferiblemente líquida y tienen que satisfacer otros requerimientos (por ejemplo ninguna reacción del solvente con el componente modulador de la reología o con otros componentes del sistema de aplicación).

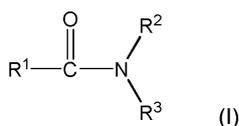
Por ello existía y existe un requerimiento por preparaciones de urea mejoradas respecto a la eficacia reológica y estabilidad al almacenamiento. La eficacia reológica de una preparación puede ser determinada por ejemplo mediante la estabilidad bajo carga, es decir el límite de ciclo de un agente de recubrimiento formulado con la preparación de urea. Además, en formulaciones de urea se requiere que posean una amplia compatibilidad en formulaciones relevantes de aplicación, como por ejemplo lacas. En particular, tanto como sea posible no se permite que las lacas fabricadas con ellas exhiban formaciones de lunares, nubosidad, y/o turbidez.

Con ello, el objetivo de la presente invención consiste en particular en la preparación de un agente para el control de la reología con buena eficacia, con correspondiente elevado valor cualitativo, con estabilidad al almacenamiento mejorada.

El objetivo fue logrado mediante la producción de una preparación de urea que contiene,

5 (A) 5 a 75 % en peso, preferiblemente 10 a 65 % en peso, de modo particular preferiblemente 15 a 60 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 20 a 55 % en peso de uno o varios componentes de urea, que exhiben un peso molecular de ≥ 350 g/mol así como contienen por lo menos un grupo urea,

(B) 15 a 95 % en peso, preferiblemente 20 a 85 % en peso, de modo particular preferiblemente 30 a 80 % en peso de uno o varios solventes orgánicos del grupo de las N-alkilamidas, que poseen un peso molecular de 155 a 700 g/mol, están libres de grupos urea y poseen la siguiente fórmula general (I),



en la que

(a) R^1 es un radical hidrocarburo que contiene $x = 1$ a 24 átomos de carbono,

R^2 es un radical orgánico que exhibe $y = 1$ a 12 átomos de carbono, y

15 R^3 es un radical orgánico que exhibe $z = 1$ a 12 átomos de carbono,

o

(b) R^1 , R^2 y R^3 como son como se definen bajo (a), pero R^1 y R^2 están unidos mutuamente por un enlace químico y conjuntamente por inclusión del grupo $\text{C}(=\text{O})\text{N}$ forman un anillo con 4 a 10 átomos en el anillo y en el caso de un anillo con 4 o 5 átomos en el anillo, en el cual $x+y < 4$, el R^3 contiene por lo menos 6 átomos de carbono y máximo 11 átomos de carbono

20

o

(c) R^1 , R^2 y R^3 son como se define bajo (a), pero R^2 y R^3 están unidos mutuamente por un enlace químico y conjuntamente por inclusión del átomo de nitrógeno de la fórmula general (I) forman un anillo con 4 a 10 átomos de anillo,

25 teniendo como condición que para (a), (b) y (c) sea válido en cada caso que $x+y+z \geq 8$,

(C) 0 a 35 % en peso, preferiblemente 0 a 25 % en peso de uno o varios solventes orgánicos diferentes de (B), que no contienen grupo urea ni grupos iónicos, y que exhiben máximo dos heteroátomos elegidos de entre el grupo consistente en nitrógeno y oxígeno, y

(D) 0 a 50 % en peso, preferiblemente 0 a 15 % en peso de una sal que se diferencia del o de los componentes (A) de urea, del o de los solventes (B) así como del o de los solventes (C), y

30

en la que todos los datos porcentuales en peso se refieren al peso total de la preparación de urea.

Todos los componentes (A), (B), (C) y (D) mencionados anteriormente así como el componente (E) mencionado a continuación pueden contener una o varias especies que caen bajo la respectiva definición del respectivo componente. Todos los límites porcentuales para los componentes son válidos, tanto para el caso en que el componente consista en cada caso solamente en una especie, como también para el caso en que varias especies formen el respectivo componente, en el que la suma de las fracciones en peso de las especies individuales tienen que estar dentro de los límites porcentuales.

35

Para el caso en que uno de los componentes esté limitado a una especie en especial, entonces se permite que las especies excluidas en adelante de este componente estén presentes en la preparación de urea de acuerdo con la invención, sin embargo en una cantidad, que en suma con las especies remanentes en el respectivo componente no supere los límites porcentuales originales del componente.

40

Si por ejemplo en una forma particular de realización de la invención se excluyen tales especies del componente (A) de urea, que poseen un promedio ponderado de peso molecular de 60000 g/mol o más, entonces es válido para las otras especies denominadas como componente (A) de urea con un peso molecular de ≥ 350 g/mol y

simultáneamente un promedio ponderado de peso molecular inferior a 60000 g/mol, que se permite que éstas estén presentes en una cantidad de 5 a 75 % en peso, referida al peso total de la preparación de urea. Sin embargo, si las especies remanentes están presentes en una proporción de sólo 65 % en peso, entonces se permite que esté presente máximo 10 % en peso, referido al peso total de la preparación de urea, de la especie de urea excluida de la definición limitada del componente (A) de urea, con un promedio ponderado de peso molecular de 60000 g/mol o más.

Aquellas especies, que originalmente eran atribuibles a uno de los componentes (A), (B), (C) o (D), que sin embargo por especificación del respectivo componente ya no caen bajo su definición, son entonces consideradas como especies del componente (E), como se define posteriormente. Ellas están sujetas entonces obligatoriamente respecto a su fracción porcentual, junto con las especies remanentes en el componente del cual fueron excluidas, a los límites porcentuales originales del respectivo componente, como se mostró a modo de ejemplo en el párrafo precedente. Están sujetas preferiblemente sin embargo también adicionalmente a los límites indicados preferiblemente para el componente (E), de la fracción máxima de componente (E).

Componentes (A) de urea

El peso molecular de los componentes (A) de urea de acuerdo con lo requerido está limitado en el intervalo de bajo peso molecular, debido a que por regla general los componentes (A) de urea con masas molares inferiores a 350 g/mol son reológicamente menos eficaces o incluso no son eficaces reológicamente. Aquellas sustancias poco eficaces o no eficaces con pesos moleculares por debajo de 350 g/mol son comúnmente compuestos monoméricos u oligoméricos de bajo peso molecular, con peso molecular definido, de modo que se desecha la información de un promedio ponderado o promedio numérico de peso molecular, puesto que por regla general estos compuestos no exhiben inconsistencia molecular. El límite inferior de 350 g/mol elegido de acuerdo con lo requerido representa con ello el peso molecular efectivo de las especies y puede ser determinado por ejemplo mediante RMN. El concepto de "componente de urea" incluye con ello tanto compuestos químicos en el sentido de sustancias puras con peso molecular exactamente definido, como también componentes oligoméricos o poliméricos, es decir componentes polidispersos. La expresión de diferentes componentes de urea, indica con ello que estos - por ejemplo oligómeros o polímeros - se diferencian no sólo en su longitud de cadena o el peso molecular, sino también respecto a los constituyentes químicos fundamentales usados, en tipo y/o cantidad.

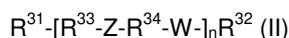
Sin embargo, el límite superior del peso molecular de los componentes (A) de urea no es crítico, en tanto se dé aun una compatibilidad de los componentes (A) de urea con los otros componentes del agente para el control de la reología, y la preparación posterior en la cual se usan los componentes (A) de urea. Los límites típicos de compatibilidad son alcanzados corrientemente para componentes (A) poliméricos de urea, para los cuales pueden indicarse sólo promedios de pesos moleculares. Comúnmente son adecuados como componentes (A) de urea aquellos que poseen un promedio ponderado de peso molecular inferior a 60000 g/mol, en los que en el caso individual sin embargo pueden usarse también componentes de urea, que exhiben un peso molecular mayor, como por ejemplo 80000 o 100000 g/mol, en tanto se garantice la compatibilidad en los sistemas correspondientes. Ante la carencia de compatibilidad, el experto promedio está automáticamente en capacidad de retornar a componentes (A) de urea, que exhiben un promedio ponderado de peso molecular más bajo.

El experto promedio sabe que para intervalos altos de peso molecular, en lugar de la espectroscopia de RMN para la determinación de los pesos moleculares, se prefieren otros procedimientos. La determinación del promedio ponderado de peso molecular de los componentes (A) de urea, que exhiben una masa molar mayor a 1000 g/mol, ocurre de manera correspondiente con la siguiente descripción, como el promedio ponderado de la distribución de masa molar determinada por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). La distribución de masa molar por GPC es determinada de acuerdo con DIN 55672 parte 2 de enero de 2008. Como eluyente se usa una solución de bromuro de litio (contenido de 5 g/l) en dimetilacetamida. Para la calibración se usan, estándares de distribución estrecha constituidos por polimetilmetacrilato lineal con pesos moleculares entre 1000000 y 102 g/mol. La temperatura de la totalidad del sistema GPC (inyector, plato de muestras, detectores y columnas) es de 80°C. El promedio ponderado de masas molares de los componentes (A) de urea con 350 g/mol hasta aproximadamente 1000 g/mol es determinado por ejemplo por medio de RMN, en lo cual en la relación se ajusta la integral de la señal de resonancia de RMN involucrada. Sin embargo, la elección del procedimiento de determinación en este intervalo no es crítica, puesto que de acuerdo con lo requerido solamente debería garantizarse que los componentes (A) de urea - como se aclaró anteriormente - exhiben un peso molecular de al menos 350 g/mol.

En una forma de realización de la invención, preferida de modo particular, de 70 a 100 % en peso de los componentes (A) de urea exhiben, referido al peso total de los componentes (A) de urea, por lo menos dos grupos urea o por lo menos un grupo urea y por lo menos un grupo uretano.

De modo muy particular preferiblemente los componentes (A) de urea son uretanos de urea. Entre los uretanos de urea se prefieren particularmente aquellos que portan por lo menos dos grupos urea y por lo menos dos grupos uretano. En particular se prefieren aquellos que en promedio portan dos grupos urea y dos grupos uretano.

Frecuentemente está presente 50 a 100 % en peso de los componentes (A) de urea, referido al peso total de los componentes (A) de urea, de acuerdo con la fórmula general (II)



en la que

5 R^{31} y R^{32} son en cada caso iguales o diferentes así como en cada caso representan independientemente uno de otro un radical orgánico ramificado o no ramificado, saturado o insaturado que contiene 1 a 100, preferiblemente 10 a 90, de modo particular preferiblemente 20 a 80 átomos de carbono, que exhibe en cada caso máximo un grupo urea y en cada caso máximo un grupo uretano,

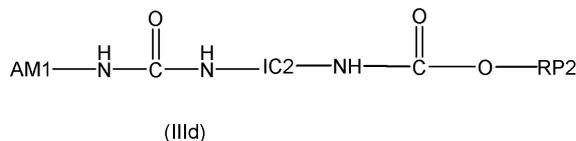
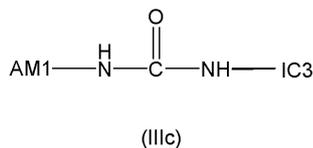
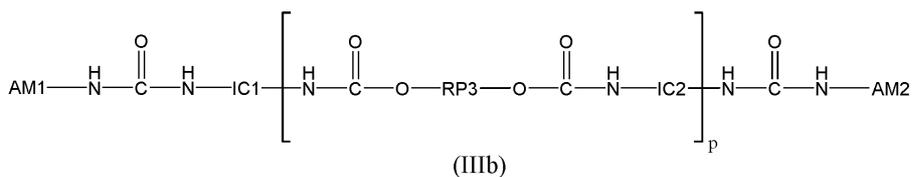
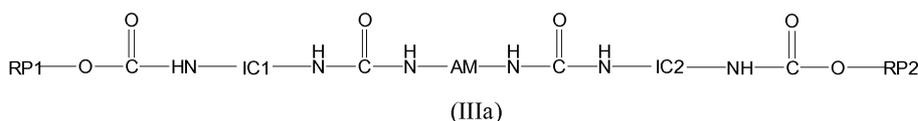
10 R^{33} y R^{34} son en cada caso iguales o diferentes así como en cada caso independientemente uno de otro representan radicales poliéster ramificados o no ramificados que contienen 1 a 300, preferiblemente 5 a 200, de modo particular preferiblemente 6 a 150 átomos de carbono, que opcionalmente contienen grupos éter, representan radicales poliéter ramificados o no ramificados que contienen 2 a 300, preferiblemente 3 a 150, de modo particular preferiblemente 4 a 100 átomos de carbono, representan radicales poliamida ramificados o no ramificados que contienen 1 a 300, preferiblemente 5 a 200, de modo particular preferiblemente 6 a 150 átomos de carbono, representan radicales polisiloxano que contienen 3 a 100, preferiblemente 6 a 60, de modo particular preferiblemente 9 a 39 átomos de silicio, representan radicales alqueno C_2-C_{22} ramificados o no ramificados, radicales alqueno C_3-C_{18} ramificados o no ramificados, radicales arilo C_5-C_{12} y/o radicales arilalquilo C_7-C_{22} ramificados o no ramificados,

20 Z y W son en cada caso iguales o diferentes así como en cada caso independientemente uno de otro representan NH-CO-O y/o NHCO-NH, y

n representa un número entero de 1 a 150, preferiblemente de 2 a 120, de modo particular preferiblemente 4 a 50.

25 En una forma especial de realización de la invención 50 a 100 % en peso de los componentes (A) de urea exhiben, referido al peso total de los componentes (A) de urea, en cada caso un promedio ponderado de peso molecular de 2000 a 60000 g/mol, preferiblemente 3000 a 30000 g/mol, de modo particular preferiblemente 4000 a 20000 g/mol y contienen 4 a 150, preferiblemente 5 a 65 y de modo particular preferiblemente 6 a 35 grupos urea.

En una forma de realización típica de la invención, 50 a 100 % en peso de los componentes (A) de urea está presente, referido al peso total der componentes (A) de urea, en cada caso de acuerdo con una o varias de las fórmulas generales elegidas de entre el grupo consistente en (IIIa), (IIIb), (IIIc) y (IIId)



en las que

35 AM representa un radical orgánico lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático-

aromático con 2 a 50, preferiblemente 2 a 20, de modo particular preferiblemente 4 a 14, de modo muy particular preferiblemente 6 a 10 átomos de carbono,

5 AM1 así como AM2 son en cada caso iguales o diferentes así como en cada caso independientemente uno de otro representan un radical orgánico lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático-aromático con 1 a 50, preferiblemente 2 a 24, de modo particular preferiblemente 3 a 18, de modo muy particular preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono, en los que este radical orgánico puede exhibir también otros grupos funcionales como grupos hidroxilo, grupos éter o grupos amino,

10 IC1 así como IC2 son en cada caso iguales o diferentes así como en cada caso independientemente uno de otro representan un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático-aromático con 2 a 40, preferiblemente 4 a 20, de modo particular preferiblemente 5 a 18, de modo muy particular preferiblemente 6 a 13 átomos de carbono,

IC3 representa un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático-aromático con 1 a 24, preferiblemente 2 a 20, de modo particular preferiblemente 6 a 18 átomos de carbono,

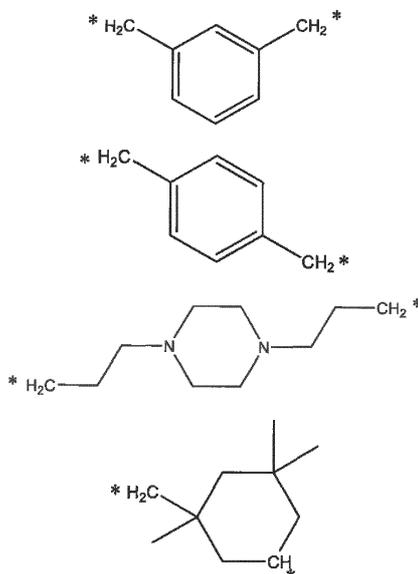
15 RP1 así como RP2 son en cada caso iguales o diferentes, así como en cada caso independientemente uno de otro representan un radical orgánico lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático-aromático con 1 a 24, preferiblemente 2 a 20, de modo particular preferiblemente 4 a 18 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente 8 a 14 y/o representa un radical poliéter con 1 a 120, preferiblemente 1 a 50, de modo particular preferiblemente 2 a 20, de modo muy particular preferiblemente 3 a 15 átomos de oxígeno de éter y/o representa un radical poliéster, que opcionalmente contiene grupos éter, con 1 a 100, preferiblemente 1 a 50, de modo particular preferiblemente 2 a 20 grupos éter y/o representa un radical poliamida con 1 a 100, preferiblemente 1 a 50, de modo particular preferiblemente 2 a 20 grupos amida y/o representa un radical polisiloxano con 3 a 100, preferiblemente 3 a 60, de modo particular preferiblemente 6 a 39 átomos de silicio,

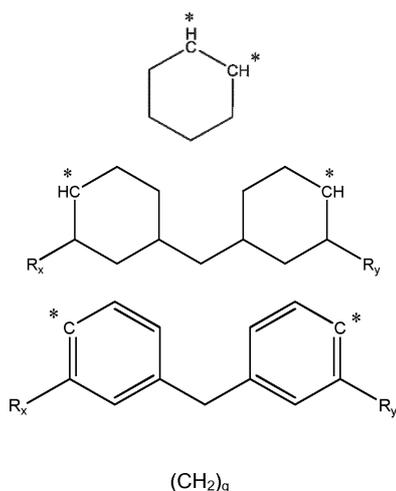
25 RP3 son iguales o diferentes, así como representan un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático-aromático con 1 a 24, preferiblemente 2 a 18, de modo particular preferiblemente 2 a 14 átomos de carbono y/o representa un radical (poli)éter con 1 a 120, preferiblemente 1 a 25, de modo particular preferiblemente 2 a 20, de modo muy particular preferiblemente 2 a 15 átomos de oxígeno de éter y/o representa un radical poliamida con 1 a 100, preferiblemente 1 a 30, de modo particular preferiblemente 2 a 20 grupos amida y/o representa un radical polisiloxano con 3 a 100, preferiblemente 3 a 60, de modo particular preferiblemente 6 a 30 átomos de silicio y/o representa un radical poliéster, que opcionalmente contiene grupos éter, con 1 a 100, preferiblemente 1 a 25, de modo particular preferiblemente 2 a 20, de modo muy particular preferiblemente 2 a 15 grupos éter y

p representa 0 o 1.

35 En tal caso preferiblemente 70 a 100 % en peso de los componentes (A) de urea está presente, referido al peso total de los componentes (A) de urea, de acuerdo con una o varias de las fórmulas generales elegidas de entre el grupo consistente en (IIIa), (IIIb), (IIIc) y (IIId), en las que

AM es elegido de entre el grupo consistente en

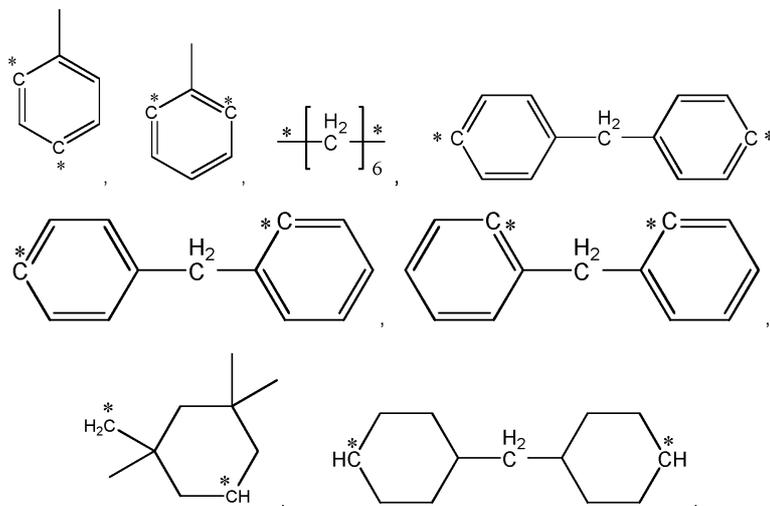




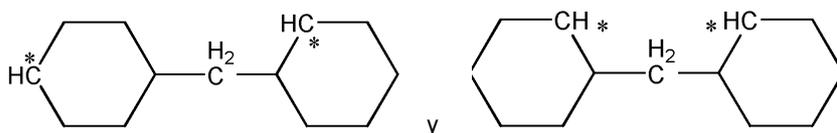
5 en las que R_x y R_y son iguales o diferentes así como en cada caso independientemente uno de otro representan CH_3 y/o hidrógeno, y

10 q es igual o diferente, representa un número entero de 2 a 12, preferiblemente de 2 a 8, de modo particular preferiblemente de 2 a 6, AM1 y AM2 son en cada caso iguales o diferentes así como son elegidos de entre el grupo consistente en radicales n-propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, tert-butilo, laurilo, oleilo, estearilo, poliisobutileno y poliéter con 2 a 40, preferiblemente 2 a 20, de modo particular preferiblemente 3 a 15 átomos de oxígeno de éter, bencilo, metilbencilo, ciclohexilo, carboxialquilo, hidroxialquilo y alquilalcoxilano,

IC1 y IC2 son en cada caso iguales o diferentes así como son elegidos de entre el grupo consistente en



15



IC3 es elegido de entre el grupo consistente en metilo, etilo, fenilo, bencilo, ciclohexilo y estearilo,

20 RP1 y RP2 son en cada caso iguales o diferentes así como son elegidos de entre el grupo consistente en radicales alquilo C_1 a C_{18} ramificados o no ramificados, un radical oleilo, bencilo o alilo, preferiblemente radicales poliéter que contienen unidades estructurales de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno y radicales poliéster que contienen unidades estructurales de epsilon-caprolactona y/o delta-valerolactona,

RP3 es igual o diferente así como es elegido de entre el grupo consistente en radicales alquilenos C_1 - a C_{18} lineales o ramificados, radicales alquenileno C_2 - a C_{18} lineales o ramificados y preferiblemente radicales poliéter que contienen unidades estructurales de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno con 1 a 25,

preferiblemente 2 a 20, de modo particular preferiblemente 2 a 15 átomos de oxígeno de éter.

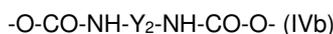
En una forma especial de realización 70 a 100 % en peso de los componentes (A) de urea, referido al peso total de los componentes (A) de urea, puede ser preparado en cada caso mediante reacción de isocianatos transformados en oligómeros mediante formación de isocianurato y/o uretdiona, con aminas monofuncionales.

- 5 En una forma de realización particularmente preferida de la invención, 95 a 100 % en peso, preferiblemente 98 a 100 % en peso de los componentes (A) de urea contiene, referido al peso total de los componentes (A) de urea, en cada caso por lo menos un segmento de molécula de la fórmula general (IVa)



en la que

- 10 Y₁ representa un radical hidrocarburo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, que contiene 4 a 20, preferiblemente 5 a 18, de modo particular preferiblemente 6 a 13, de modo muy particular preferiblemente 6 a 7 átomos de carbono, y en cada caso ningún segmento de molécula de la fórmula general (IVb)



en la que

- 15 Y₂ representa un radical hidrocarburo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, que contiene 4 a 20, preferiblemente 5 a 18, de modo particular preferiblemente 6 a 13, de modo muy particular preferiblemente 6 a 7 átomos de carbono.

- 20 La preparación de los componentes (A) de urea puede ocurrir de manera conocida mediante reacción de los correspondientes isocianatos con aminas. En los documentos EP 0006252, DE 2822908, DE 10241853, DE 19919482, EP 1188779 y DE 102008059702 se describen en más detalle procedimientos de preparación para tales componentes de urea. La preparación en particular de componentes de urea de alto peso molecular es divulgada por ejemplo en el documento EP 2292675. Preferiblemente la preparación del componente (B) de urea tiene lugar también de acuerdo con éstos procedimientos de preparación. Por ello, las preparaciones de urea de acuerdo con la invención preferidas para la modulación de la reología, son también aquellas en las cuales el componente (B) de urea fue obtenido de acuerdo con uno de tales procedimientos de preparación.

Solventes (B) orgánicos

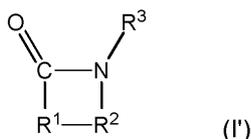
El radical R¹ en la fórmula general (I) indicada anteriormente puede ser igual o diferente para todos los compuestos, mediante uso de varios compuestos (B) diferentes. R¹ puede ser ramificado o no ramificado, saturado o insaturado.

- 30 R¹ contiene de modo particular preferiblemente 1 a 20, de modo muy particular preferiblemente 1 a 16, en especial preferiblemente 2 a 12 átomos de carbono.

Los radicales R² y R³ pueden ser independientemente uno de otro en cada caso iguales o diferentes, dentro de un compuesto de la fórmula general (I). Pueden ser en cada caso independientemente uno de otro, ramificados o no ramificados, saturados o insaturados.

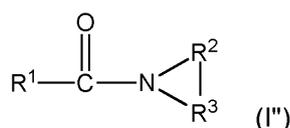
- 35 De modo particular preferiblemente, los radicales orgánicos R² y R³ contienen independientemente uno de otro 1 a 11, de modo particular preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono. De modo particular preferiblemente los radicales R² y R³ son, independientemente uno de otro, radicales hidrocarburo libres de heteroátomos.

Si los radicales R¹ y R² están unidos mutuamente por un enlace químico y forman conjuntamente con la agrupación CO-N un anillo, como se representa en la siguiente fórmula general (I'),



- 40 entonces el anillo contiene preferiblemente 4 a 8 y de modo muy particular preferiblemente 5 a 7 átomos de anillo. Preferiblemente los átomos de anillo de radical R¹-R² son átomos de carbono y dado el caso máximo un átomo de oxígeno, que no está unido directamente al grupo O=C-NR³. De modo particular preferiblemente, todos los átomos de anillo de radical R¹-R² son átomos de carbono.

- 45 Si los radicales R² y R³ están unidos mutuamente por un enlace químico y estos forman un anillo conjuntamente con el átomo de nitrógeno del grupo amida, como este que se representa en la siguiente fórmula general (I''),



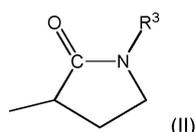
entonces el anillo contiene preferiblemente 4 a 8, de modo particular preferiblemente 5 a 6 átomos de anillo. Preferiblemente los átomos de anillo de radical R^2 - R^3 son átomos de carbono y dado el caso máximo un átomo de oxígeno, que no está unido directamente al átomo de nitrógeno del anillo. De modo particular preferiblemente todos los átomos del anillo del radical R^2 - R^3 son átomos de carbono.

El solvente (B) es un solvente orgánico, el cual puede suministrar el componente (A) de urea descrito a una temperatura entre 5 y 80 °C, preferiblemente entre 15 y 60°C, de modo particular preferiblemente a temperatura ambiente (23 °C) en forma líquida, es decir como solución de urea. En general, es válido que todas las preparaciones de urea de acuerdo con la invención a 23 °C están presentes preferiblemente en forma líquida o pastosa, de modo particular preferiblemente en forma líquida. El solvente (B) está presente comúnmente a 23 °C preferiblemente en forma líquida.

Básicamente, el solvente (B) se tipifica en dos categorías. Por un lado el solvente (B1), que puede ser considerado como amida intermolecular, representado por la fórmula general (I), cuando R^1 y R^2 no forman anillo y por la fórmula (I'''), y por otro lado solvente (B2) que puede considerarse amida cíclica intramolecular, es decir representa las denominadas lactamas, que son reproducidas por la fórmula general (I').

Entre las amidas (B1) intermoleculares de la fórmula (I), en las cuales R^1 y R^2 no forman anillo, se prefieren las N,N-dialquilamidas. Entre ellas se prefieren las N,N-di-(alquil C_{1-8})amidias, y en particular N,N-di-(alquil C_{1-6})amidias y de modo muy particular preferiblemente N,N-(dialquil C_{1-4})amidias. Los grupos alquilo pueden ser de cadena recta o ramificada y son preferiblemente de cadena recta. Como los ácidos carboxílicos que son base de las N,N-dialquilamidas son adecuados ácidos monocarboxílicos C_{1-24} , preferiblemente ácidos monocarboxílicos C_{1-20} , de modo particular preferiblemente ácidos monocarboxílicos C_{1-16} y de modo muy particular preferiblemente ácidos monocarboxílicos C_{1-12} , como por ejemplo ácidos monocarboxílicos C_{1-10} . Los ácidos monocarboxílicos pueden ser de cadena recta, ramificados, y con una o varias insaturaciones. Se prefieren los ácidos monocarboxílicos de cadena recta y saturados.

Entre las amidas (B2) intermoleculares de la fórmula (I') se prefieren aquellas con 4 a 8, preferiblemente 5 a 7 átomos en el anillo. Entre los átomos de anillo no se cuentan cadenas laterales que estén eventualmente presentes. Por ejemplo los compuestos de la siguiente fórmula (II)



representan compuestos con 5 átomos de anillo, en los cuales los radicales R^1 y R^2 forman un radical $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ conjuntamente divalente, que contiene 4 átomos de carbono.

De modo particular, preferiblemente como compuestos de la fórmula (I') están aquellos en los cuales el sistema de anillo es una gamma-butirolactama, (es decir pirrolidona), una delta-valerolactama o epsilon-caprolactama. Los sistemas de anillo pueden exhibir uno o varios grupos alquilo como sustituyentes en un átomo de carbono del anillo, por ejemplo en la gamma-valerolactama. Los sustituyentes alquilo son preferiblemente grupos metilo. Preferiblemente está presente máximo un sustituyente en un átomo de carbono del anillo, en particular un sustituyente metilo. De modo particular se prefieren los sistemas de anillo no sustituidos.

En los compuestos de la fórmula (I') se prefieren como radicales R^3 aquellos que contienen por lo menos 6 átomos de carbono. El R^3 puede ser un radical alifático o aromático o una combinación de ambos - como por ejemplo en el radical bencilo o en el radical propilimidazol. Los radicales alifáticos pueden ser también cicloalifáticos. Los radicales aromáticos pueden contener también heteroátomos. De modo particular preferiblemente, los radicales alifáticos puros son radicales alquilo con 6 a 11 átomos de carbono, preferiblemente radicales alquilo con 6 a 10 átomos de carbono y de modo muy particular preferiblemente radicales alquilo con 6 a 8 átomos de carbono. Los radicales alquilo mencionados anteriormente pueden ser de cadena recta o ramificada y preferiblemente son de cadena recta.

En una forma particular de realización, es válido para 50 a 100 % en peso del solvente (B) de la fórmula general (I), referido al peso total del solvente (B), que es una amida (B1) intermolecular, en la que

R^1 es un radical hidrocarburo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente saturado que

contiene 3 a 17, preferiblemente 5 a 15, de modo particular preferiblemente 7 a 13, de modo muy particular preferiblemente 7 a 12 átomos de carbono;

R^2 y R^3 son en cada caso iguales o diferentes e independientemente uno de otro representan un radical orgánico ramificado o no ramificado, saturado o no saturado que exhibe 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, de modo muy particular preferiblemente 1 átomos de carbono,

o

R^2 y R^3 están unidos mutuamente por un enlace químico y mediante inclusión del átomo de nitrógeno de la fórmula general (I), forma un anillo con 5 a 7 átomos de anillo.

Preferiblemente el radical R^1 es un radical alquilo ramificado o no ramificado, de modo particular preferiblemente éste contiene 7 a 12, de modo muy particular preferiblemente 7 a 11 átomos de carbono.

En una forma de realización preferida de modo particular, R^1 representa un radical alquilo ramificado o no ramificado que contiene 7 a 11 átomos de carbono, y R^2 y R^3 representan en cada caso un radical metilo.

La preparación de los respectivos compuestos de alquilamida que pueden ser utilizados como solvente (B1) ocurre, dependiendo del tipo de estructura, en virtud de métodos conocidos de la química orgánica. De este modo, la preparación de los tipos de estructura descritos anteriormente puede ocurrir mediante reacción de un ácido carboxílico correspondiente, preferiblemente ácido alquilcarboxílico, con una correspondiente amina; en lugar de los ácidos carboxílicos pueden reaccionar también sus derivados reactivos, en particular los anhídridos, ésteres y halogenuros de ácido de los ácidos carboxílicos, preferiblemente de los ácidos alquilcarboxílicos, con la amina. De este modo, por ejemplo en los documentos US 3417114 A, US 2667511 A, GB 719792 A, DE 875807, US 3288794 A, US 3751465 A, US 3674851 A, US 3856791 A, WO 2006033117 A2 así como en Synthetic Communications 2000, 30, 4241 se describe la preparación de compuestos de este tipo.

En otra forma de realización particular, es válido para 50 a 100 % en peso del solvente (B) de la fórmula general (I), referido al peso total del solvente (B), que es una amida (B2) intramolecular, en la que

R_1 y R_2 están unidos mutuamente por un enlace químico y por inclusión del grupo $C(=O)N$ se forma un anillo con 4 a 8, preferiblemente 5 a 7, de modo particular preferiblemente 5 o 6, de modo muy particular preferiblemente 5 átomos de anillo, en los que dado el caso uno o varios átomos de carbono del anillo pueden estar sustituidos con un radical alquilo C_1-C_4 , teniendo como condición que $x+y+z \geq 8$, preferiblemente ≥ 9 , de modo particular preferiblemente ≥ 11 contiene y R^3 por lo menos 6 átomos de carbono.

La preparación de la respectiva lactama utilizable como solvente (B2) ocurre, dependiendo del tipo de estructura, en virtud de métodos conocidos de química orgánica. En un procedimiento de preparación preferido, se preparan los compuestos anteriores mediante reacción de alquil-, aril- o arilalquilaminas con correspondientes lactonas. De este modo, la preparación de tales compuestos es descrita por ejemplo también en los documentos US 4299840 A, WO 1993017787 A1, US 5508396 A, US 5986092 A, US 5101045 A, US 3767644 A, US 4814464 A, WO 1993016042 A1 así como en Tetrahedron Letters 1994, 35, 3313 y en Macromol. Chem. Phys. 1996, 197, 3123, en Drug Design and Discovery 1991, 8, 37 y en Studies in Surface Science and Catalysis 1997, 108, 115-122 así como en M. B. Smith, Houben-Weyl: Methods of Molecular Transformations, categoría 3, volumen 21, clase de producto 10: "gamma-Lactames and Larger Ring Lactames" (editorial G. Thieme, Stuttgart/Nueva York 2005, volumen Editor S. M. Weinreb). Las lactamas son preparadas también a partir de ácidos ω -N-monoalquilamino carboxílicos mediante cierre del anillo con escisión de agua. Así mismo, mediante el metátesis con cierre de anillo pueden sintetizarse lactamas a partir de amidas de cadena abierta, con por lo menos en cada caso un enlace doble carbono-carbono en ambos extremos de la molécula.

Solvente (C) orgánico

La presencia de otro solvente (C), diferente de (A), (B) y (D) puede ser ventajosa. Sin embargo, puede renunciarse también al solvente (C); esto significa que en una forma de realización preferida de modo particular de las preparaciones de urea de acuerdo con la invención, (C) no está presente. Preferiblemente, las preparaciones de urea de acuerdo con la invención contienen menos de 35 % en peso, aún más preferido menos de 25 % en peso, en particular preferiblemente menos de 10 % en peso y de modo muy particular preferiblemente menos de 5 % en peso de solvente (C), referido al peso total de las preparaciones de urea. Si el solvente (C) está presente, entonces su cantidad es preferiblemente 1 a 35 % en peso, de modo particular preferiblemente 1 a 25 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 1 a 10 % en peso, referido al peso total de la preparación de urea de acuerdo con la invención. Entran en consideración todos los solventes (C) orgánicos conocidos a partir del estado de la técnica, que se comportan de modo químicamente inerte respecto a los otros componentes de la preparación de urea de acuerdo con la invención. El solvente (C) orgánico puede ser elegido en particular respecto al ámbito posterior de aplicación de la preparación de urea. En la elección de un solvente (C) correspondiente pueden con ello jugar un

5 papel aspectos como la temperatura de evaporación bajo las condiciones posteriores de aplicación o la compatibilidad química y/o física con los sistemas de aplicación. Así, comúnmente no es deseable que el solvente (C) sea químicamente reactivo respecto a los sistemas de aplicación en los cuales se van a incorporar preparaciones de urea, o que conduzca a su coagulación. Al igual que los solventes (B), los solventes (C) son usualmente líquidos a 23 °C. Si se usan solventes (C), se prefiere que se usen máximo tres, de modo particular preferiblemente máximo dos solventes (C) diferentes uno de otro. De modo muy particular preferiblemente se usa sólo un solvente (C).

Preferiblemente la preparación de urea está libre de solvente (C).

10 Los límites porcentuales mencionados anteriormente para el uso de un solvente (C) son válidos, independientemente del número de solventes (C) diferentes uno de otro usados.

15 Preferiblemente los solventes (C) son elegidos de entre el grupo consistente en hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos cicloalifáticos, terpenos, terpenoides, hidrocarburos aromáticos, clorohidrocarburos, alcoholes, cetonas, ésteres, glicoléteres, amidas, sulfóxidos, sulfonas, acetales y nitroalcanos. En Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, volumen 4 "Lösemittel, Weichmacher und Additive", segunda edición, editorial S. Hirzel Stuttgart, 2007, en particular en la tabla 4.1.23 en las páginas 81-85 se mencionan ejemplos de solventes adecuados, que caen bajo los términos genéricos mencionados anteriormente.

Preferiblemente los solventes (C) poseen masas molares de 32 a 300 g/mol, preferiblemente a aproximadamente 250 g/mol, de modo particular preferiblemente de 32 a aproximadamente 200 g/mol. De modo muy particular preferiblemente, los solventes son compuestos monoméricos.

20 Sales (D)

25 En una forma de realización de la invención, la composición de acuerdo con la invención contiene 0,5 a 4 % en peso de una sal (D), en la que 50 a 100 % en peso, preferiblemente 100 % en peso de la sal (D) es una sal de metal alcalino o alcalinotérreo o una sal de amonio, preferiblemente una sal de litio, calcio o magnesio, de modo particular preferiblemente es una sal de litio o calcio, que como ion contrario posee preferiblemente un anión monovalente, en particular preferiblemente un halogenuro, pseudohalogenuro, formiato, acetato y/o nitrato, de modo muy particular preferiblemente un cloruro, acetato y/o nitrato. De modo particular se prefieren sales de litio.

30 Entre las sales se cuentan también los denominados líquidos iónicos. En el marco de la presente invención, se entiende por líquidos iónicos, las sales orgánicas o mezclas de sales orgánicas, cuyo punto de fusión está por debajo de 80 °C, preferiblemente su punto de fusión está por debajo de 50 °C, de modo particular preferiblemente por debajo de 30 °C y de modo muy particular preferiblemente por debajo de 20 °C. Los líquidos iónicos preferidos de modo particular aquí, son líquidos a temperatura ambiente. Los líquidos iónicos utilizables modo muy particularmente preferido como sales (D) son por ejemplo los líquidos iónicos descritos en el documento WO 2010/063358 A1.

35 Si la composición contiene como sal (D) un líquido iónico, entonces este está presente preferiblemente en una cantidad de 5 a 50 % en peso.

Componente (E)

Aparte de los componentes (A), (B), (C) y (D) mencionados anteriormente, pueden estar presentes uno o varios componentes (E), diferentes de estos componentes. En general, es válido que todos los componentes que no caen bajo las definiciones de (A), (B), (C) y (D), pueden ser vistos como componentes (E).

40 Para ello, pueden ser por ejemplo otras sustancias (E) monoméricas, oligoméricas o poliméricas.

Preferiblemente está presente 0 a máximo 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 10 % en peso, más preferiblemente 0 a 5 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 0 a 3 % en peso de componentes (E), referido al peso total de la preparación de urea. Preferiblemente la preparación de urea está libre de componente (E).

45 En una forma preferida de realización, la preparación de urea de acuerdo con la invención consiste, referido en cada caso al peso total de la preparación de urea, en

- i. 10 a 65 % en peso de (A),
- ii. 20 a 85 % en peso de (B),
- iii. 0 a 35 % en peso de (C),

iv. 0,5 a 4 % en peso de (D), cuando (D) representa una o varias sales de metales alcalinos o alcalinotérreos o una sal de amonio con anión monovalente, elegido de entre el grupo de los halogenuros, pseudohalogenuros, formiatos, acetatos y/ o nitratos, o

5 a 50 % en peso de (D), cuando (D) representa un líquido iónico,

5 v. 0 a 20 % en peso de (E).

En una forma de realización preferida de modo particular, la composición de urea de acuerdo con la invención consiste, referido en cada caso al peso total de la preparación de urea, en

i. 15 a 60 % en peso de (A),

ii. 30 a 80 % en peso de (B),

10 iii. 0 a 25 % en peso de (C),

iv. 0,5 a 4 % en peso de (D), cuando (D) representa una o varias sales de metales alcalinos o alcalinotérreos o una sal de amonio, con anión monovalente elegido de entre el grupo de los halogenuros, pseudohalogenuros, formiatos, acetatos y/ o nitratos, o

5 a 50 % en peso de (D), cuando (D) representa un líquido iónico,

15 v. 0 a 10 % en peso de (E).

En una forma de realización preferida de modo muy particular, la preparación de urea de acuerdo con la invención consiste, referido en cada caso al peso total de la preparación de urea, en

i. 20 a 55 % en peso de (A),

ii. 35 a 75 % en peso de (B),

20 iii. 0 a 25 % en peso de (C),

iv. 0,5 a 4 % en peso de (D), cuando (D) representa una o varias sales de metales alcalinos o alcalinotérreos o una sal de amonio, con anión monovalente elegido de entre el grupo de los halogenuros, pseudohalogenuros, formiatos, acetatos y/ o nitratos,

5 a 50 % en peso de (D), cuando (D) representa un líquido iónico,

25 v. 0 a 5 % en peso de (E).

Para todas las formas de realización mencionadas anteriormente, en particular las preferidas, preferidas de modo particular y preferidas de modo muy particular, es válido que preferiblemente no están presentes componentes (C) o (E), en particular (C) y (E).

30 Para todas las formas de realización mencionadas anteriormente, en particular las preferidas, preferidas de modo particular y preferidas de modo muy particular, es válido que preferiblemente los componentes (C) están presentes como especies que son exclusivamente solvente orgánico con un peso molecular de hasta 300 g/mol.

35 Para todas las formas de realización mencionadas anteriormente, en particular las preferidas, preferidas de modo particular y preferidas de modo muy particular, es válido que las especies de urea presentes en los componentes (A) poseen preferiblemente un promedio ponderado de peso molecular, determinado mediante GPC, de menos de 60000 g/mol, de modo particular preferiblemente de menos de 40000 g/mol. De modo muy particular preferiblemente el promedio ponderado de peso molecular está en menos de 10000 g/mol.

40 Para todas las formas de realización mencionadas anteriormente, en particular las preferidas, preferidas de modo particular y preferidas de modo muy particular es válido que en el componente (E), en tanto esté presente y en tanto contenga especies que tienen grupos hidroxilo, el número de hidróxido de las especies es preferiblemente de menos de 15 mg de KOH/g. Preferiblemente está presente entonces máximo un grupo hidroxilo en la respectiva especie. De modo muy particular preferiblemente el componente (E) no contiene especies que tienen grupos hidroxilo.

45 Para todas las formas de realización mencionadas anteriormente, en particular las preferidas, preferidas de modo particular y preferidas de modo muy particular, es válido que el componente (E) está preferiblemente libre de los denominados agentes de entrecruzamiento. En el sentido de esta invención, los agentes de entrecruzamiento son en particular poliisocianatos con grupos isocianato libres o bloqueados, resinas de amino, como por ejemplo resinas

de melamina, resinas de urea-formaldehído y resinas de benzoguanamina, poliaminas y poliepóxidos.

Preparaciones de urea de acuerdo con la invención

5 La preparación de urea de acuerdo con la invención puede contener, como se representó anteriormente, aparte de los componentes (A), (B), (C) y (D), los otros componentes (E) mencionados anteriormente y consiste en un caso tal preferiblemente en los componentes (A), (B), (C), (D) y (E), en los que (C), (D) y (E) son facultativos. La preparación de urea de acuerdo con la invención puede con ello consistir también en los componentes (A), (B), (C) y (D). En una forma preferida de realización consiste en (A), (B) y (C) o en particular (A), (B) y (D), y en una forma de realización preferida de modo muy particular, en (A) y (B). Las combinaciones preferidas y preferidas de modo particular mencionadas anteriormente de los componentes, son independientes de la realización específica de los componentes individuales.

10 Las preparaciones de urea de acuerdo con la invención no contienen preferiblemente pigmentos ni materiales de relleno. Independientemente de ello, las preparaciones de urea de acuerdo con la invención contienen preferiblemente menos de 5 % en peso, de modo particular preferiblemente menos de 3 % en peso y de modo muy particular preferiblemente menos de 1 % en peso de agua, referido al peso total de la preparación. De modo muy particular preferiblemente las preparaciones de urea son esencialmente libres de agua.

Puesto que las preparaciones de urea de acuerdo con la invención exhiben comúnmente una buena estabilidad al almacenamiento, preferiblemente los componentes allí presentes son químicamente inertes uno frente a otro. Esto es válido en particular para los componentes (A), (B), (C), (D) y (E) mutuamente.

20 El peso total de la suma de los componentes (A) y (B) obligatoriamente presentes en las preparaciones de urea de acuerdo con la invención, es de por lo menos 20 % en peso, preferiblemente por lo menos 30 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 45 % en peso y de modo muy particular preferiblemente por lo menos 60 % en peso referido al peso total de la preparación de urea de acuerdo con la invención. En especial se prefiere el caso en el que el peso total de la suma de los componentes (A) y (B) es por lo menos 80 % en peso o incluso por lo menos 90 % en peso, referido al peso total del compuesto de urea de acuerdo con la invención.

25 Ambito de aplicación de las preparaciones de urea de acuerdo con la invención

Las preparaciones de urea de acuerdo con la invención son adecuadas preferiblemente para la modulación de la reología, en particular para la tixotropía, de sistemas líquidos.

30 La invención se refiere además al uso de las preparaciones de urea de acuerdo con la invención, para la modulación de la reología, en particular para la tixotropía, de una mezcla líquida. Esta mezcla líquida está presente preferiblemente como recubrimiento, en particular como laca, como formulación plástica, como pasta de pigmento, como formulación de sellamiento, como cosmético, como formulación cerámica, como formulación adhesiva, como masa de relleno, como formulación para material de construcción, como lubricante, como masilla, en forma de un agente de atomización (por ejemplo como la denominada ayuda de deposición en agentes protectores de plantas), como colores para impresión o como tintas, por ejemplo como tintas para impresión a chorro.

35 Finalmente, la invención se refiere a un medio líquido que está presente como recubrimiento, como formulación plástica, como pasta de pigmento, como formulación de sellamiento, como cosmético, como formulación cerámica, como formulación adhesiva, como masa de relleno, como formulación para material de construcción, como lubricante, como masilla, como colores para impresión o como tintas y que contiene 0,1 a 7,5 % en peso de la preparación de urea de acuerdo con la invención, referido al peso total de la formulación, es decir del peso total de medio líquido y de preparación de urea. Una forma de realización preferida de modo particular de la invención se refiere a un medio líquido (es decir una formulación), que contiene 0,2 a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,3 a 4 % en peso, referido al peso total del medio líquido y de la preparación de urea de acuerdo con la invención.

45 De modo particular se prefiere con ello el uso de la preparación de urea de acuerdo con la invención, como agente para el control de la reología, preferiblemente como agente de tixotropía, para la modulación de la reología de lacas, colores para impresión, tintas (como por ejemplo tintas de impresión a chorro), formulaciones plásticas, formulaciones cosméticas, formulaciones de materiales de construcción, lubricantes y/o adhesivos así como en formulaciones que son usadas en la exportación de gas natural y petróleo.

50 Las lacas, colores para impresión y tintas, en particular tintas para impresión a chorro pueden ser tanto lacas, colores para impresión y tintas, en particular tintas para impresión a chorro, que tienen solvente como también que están libres de solvente o son a base de agua. Las lacas son utilizables en los más diversos campos de aplicación, entre otros en el ámbito de las lacas para automóviles, lacas para construcción, lacas para protección, entre otros para el lacado de barcos y puentes, lacas para cobertura de latas y bobinas, lacas para madera y muebles, lacas industriales, lacas para el lacado de plásticos, lacas para alambre, agentes de recubrimiento para el recubrimiento

de alimentos y semillas así como también los denominados productos con resistencia de color, que son usados para filtros de color, por ejemplo en pantallas de cristal líquido. El ámbito de aplicación de la lacas comprende también materiales pastosos, que por regla general exhiben una muy elevada cantidad de sólidos y una baja cantidad de componentes líquidos, por ejemplo las denominadas pastas de pigmento o también pastas a base de partículas metálicas o polvos metálicos finamente divididos como por ejemplo aquellos a base de plata, cobre, zinc, aluminio, bronce y latón.

Las formulaciones plásticas pueden ser los materiales de partida (líquidos) para la fabricación de materiales plásticos, que se transforman preferiblemente mediante un proceso químico de entrecruzamiento ("curado" para un durómero). Por ello, las preparaciones plásticas preferidas son resinas de poliéster insaturado, resinas de viniléster, resinas de acrilato, resinas de epóxido, resinas de poliuretano, resinas de formaldehído (como melamina-formaldehído o urea-formaldehído). Estas pueden curar bajo a las más diversas condiciones, así por ejemplo a temperatura ambiente (sistemas de curado en frío) o a temperatura elevada (sistemas de curado en caliente), dado el caso también bajo aplicación de presión (aplicación de "molde cerrado", formación de material compuesto por moldeo en lámina o formación de material compuesto por moldeo a granel). Entre las formulaciones plásticas preferidas se cuentan también los plastisoles de PVC.

Las preparaciones cosméticas pueden ser composiciones líquidas múltiples, que son usadas en el denominado cuidado personal o también cuidado de la salud, así por ejemplo lociones, cremas, pastas como por ejemplo pasta dental, espumas como por ejemplo espumas para la afeitada, geles como por ejemplo gel para la afeitada, gel para la ducha o principios activos medicinales en formulaciones en forma de gel, champú para el cabello, jabones líquidos, lacas para uñas, barras labiales, y colorantes para el cabello.

En los agentes de atomización (como ayudas de deposición), a través del uso de los agentes para el control de la reología de acuerdo con la invención, se consigue en primer plano la reducción en la deriva o se evita la deriva ("drift reduction").

Las formulaciones de materiales de construcción pueden ser materiales líquidos o pastosos para el procesamiento, que son usados en el sector de la construcción y se tornan sólidos después del curado, así por ejemplo aglutinantes hidráulicos como hormigón, cemento, mortero, adhesivos para azulejo y yeso.

Los lubricantes son agentes, que son usados para lubricar, es decir para reducir la fricción y desgaste, así como sirven para la transmisión de fuerza, enfriamiento, amortiguación de vibraciones, efecto de sellado y la protección contra la corrosión, en los que se prefieren aquí las sustancias lubricantes y grasas lubricantes líquidas. De acuerdo con la definición, se cuentan entre los lubricantes, los agentes deslizantes y líquidos de enjuague en perforación ("fluidos de perforación", como se usan en la exploración de petróleo).

Los adhesivos pueden ser todas las materias primas de proceso, que son líquidas bajo las condiciones de proceso, que pueden unir partes de ensamble mediante la adhesión de superficies y resistencia interior. Los adhesivos pueden tener solvente, ser libres de solvente o ser a base de agua.

A continuación debería aclararse en más detalle la presente invención, adicionalmente en virtud de los ejemplos.

Ejemplos

Determinación del peso molecular:

El promedio ponderado de peso molecular es el promedio de peso de la distribución de masa molar determinada por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). La distribución de masas molares es determinada de acuerdo con DIN 55672 parte 2. Como eluyente se usa una solución de bromuro de litio (contenido 5 g/L) en dimetilacetamida. Para la calibración se usan estándares de distribución estrecha de polimetilmetacrilato constituidos de modo lineal, con pesos moleculares entre 1000000 y 102 g/mol. La temperatura de todo el sistema de GPC (inyector, plato de muestras, detectores y columnas) es de 80°C.

Los números de amina fueron determinados de acuerdo con DIN 16945. Se entiende por número de anhídrido (ASZ) la cantidad de KOH en mg, que corresponde a la neutralización de un grupo carboxilo de anhídrido en 1 g de sustancia. Para ello se hace reaccionar el anhídrido primero con n-butilamina hasta dar el ácido carboxílico y hasta la carboxamida. El exceso de amina es titulado en retroceso con HCl en isopropanol, a partir de la amina puede de inmediato calcularse el número de anhídrido. Los índices de refracción fueron determinados a 20°C de acuerdo con DIN 51423. La densidad fue determinada a 20°C de acuerdo con DIN EN ISO 2811, parte 3.

Cuerpos sólidos

Los cuerpos sólidos indicados son cuerpos sólidos calculados, que no son determinados de manera experimental, sino que surgen de manera aritmética a partir de los pesos iniciales de los componentes.

Preparación de N-alquilamidas

Ejemplo 1 a ($R^1 = \text{metilo}$, $R^2 = R^3 = \text{n-butilo}$)

En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, embudo de goteo y enfriador de reflujo) se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno 425,7 g (3,3 mol) de dibutilamina. Bajo agitación se añaden lentamente gota a gota 306g (3,0 mol) de anhídrido acético. La reacción fue fuertemente exotérmica. Mediante enfriamiento con un baño de agua se mantuvo la temperatura en 80°C. Una vez terminada la adición se calentó a 140°C y se dejó en ebullición por 2h bajo reflujo. La mezcla de reacción tenía, después de terminado el tiempo de reacción, un número de amina de 21,7 mg de KOH/g y un número de anhídrido de 0,5 mg de KOH/g. A continuación se incorporó en el aparato un separador de agua y se separó por destilación a 140°C bajo vacío de 180 mbar el ácido acético formado. Después de la destilación el número de amina estaba en 8,9 mg de KOH/g. El producto de reacción fue purificado mediante destilación por medio de un evaporador de capa delgada a 120°C y <1 mbar.

Ejemplo 2 a ($R^1 = R^2 = R^3 = \text{n-butilo}$)

En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, embudo de goteo y enfriador de reflujo) se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno 336,0 g (3,3 mol) de ácido valeriánico. Lentamente y bajo agitación se añadieron gota a gota 467,0 g (3,6 mol) de dibutilamina. A continuación se añadieron 1,6 g de ácido p-toluenosulfónico y se calentó a 170°C. Se mantuvo en ebullición la mezcla de reacción bajo reflujo por 2h. Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción tenía un número de amina de 23,7mg de KOH/g. Por último se conectó un separador de agua y se separó por destilación el agua de reacción así como el exceso de dibutilamina, a 170°C bajo vacío de 180mbar en 5 horas. El producto de reacción fue purificado mediante destilación por medio de un evaporador de capa delgada a 120°C y <1 mbar. El número de amina era después de ello <1mg de KOH/g.

Ejemplo 3 a ($R^1-R^2 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $R^3 = \text{n-hexilo}$)

En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo, separador de agua y embudo de goteo) se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno a 60°C 121,0 g (1,2 mol) de n-hexilamina. En un periodo de 45 minutos se añadieron gota a gota bajo agitación 86,0g (1,0 mol) de butirólactona. La temperatura aumentó con ello a 75°C. Se aumentó la temperatura por 2 horas a 110°C, a continuación por 4 horas a 200°C, después de ello por 7 horas a 230°C y se separó por destilación de manera continua el agua de reacción formada. Una vez terminada la reacción surgió un líquido naranja claro con un número de amina de 4,5 mg de KOH/g y un número de hidroxilo de 12,4 mg de KOH/g. El producto de reacción fue purificado mediante destilación por medio de un evaporador de capa delgada a 120°C y <1 mbar.

Ejemplo 4 a ($R^1-R^2 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $R^3 = \text{n-pentilo}$)

En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo, separador de agua y embudo de goteo) se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno a 60°C 104,4 g (1,2 mol) de n-pentilamina. En un periodo de 35 minutos se añadieron gota a gota bajo agitación 86,0 g (1,0 mol) de butirólactona. La temperatura aumentó con ello a 80°C. Se aumentó la temperatura por 2 horas a 110°C, a continuación por 4 horas a 200°C, después de ello por 7 horas a 230°C y se separó por destilación de modo continuo el agua de reacción formada. Una vez terminada la reacción surgió un líquido poco viscoso amarillo marrón con un número de amina de 4,5mg de KOH/g. El producto de reacción fue purificado mediante destilación por medio de un evaporador de capa delgada a 120°C y <1 mbar. El número de amina fue después de ello <1 mg de KOH/g.

Ejemplo 5 a ($R^1-R^2 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $R^3 = \text{Bencilo}$)

En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo, separador de agua y embudo de goteo) se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno a 60°C 0,38 g de dibutilo estaño dilaurato y 107,0g (1,0 mol) de bencilamina. En un periodo de 30 minutos se añadieron gota a gota bajo agitación 86,0 g (1,0 mol) de butirólactona. La temperatura aumentó con ello a 100°C. Se aumentó la temperatura por 2 horas a 170°C, a continuación por 11 horas a 240°C y se separó por destilación de modo continuo el agua de reacción formada. Una vez terminada la reacción surgió un líquido amarillo, poco viscoso con un número de amina de 12,7 mg de KOH/g. El producto de reacción fue purificado mediante destilación por medio de un evaporador de capa delgada a 120°C y <1 mbar. El número de amina fue después de ello <1 mg de KOH/g.

Ejemplo 6 a ($R^1-R^2 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $R^3 = \text{n-butilo}$)

En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo, separador de agua y embudo de goteo) se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno a 60°C 0,37 g de ácido p-toluenosulfónico y 73,0g (1,0 mol) de n-butilamina. En un periodo de 45 minutos se añadieron gota a gota bajo agitación 114,0g (1,0 mol) de caprolactona. La temperatura aumentó con ello a 85°C. Se aumentó la temperatura por 2 horas a 120°C, después por 2 horas a 140°C y a continuación por 8 horas a 230°C y se separó por destilación de modo continuo el agua de reacción

formada. El producto líquido formado tenía un número de amina de 4,7 mg de KOH/g y una viscosidad de 566 mPas.

Ejemplo 7 a ($R^1-R^2 = CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $R^3 = n$ -hexilo)

5 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo, separador de agua y embudo de goteo) se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno a 60°C 0,49 g de ácido p-toluenosulfónico y 131,0g (1,29 mol) de n-hexilamina. En un periodo de 55 minutos se añadieron gota a gota bajo agitación 114,0g (1,0 mol) de caprolactona. La temperatura aumentó con ello a 80°C. Se aumentó la temperatura por 2 horas a 140°C, a continuación por 11 horas a 230°C y se separó por destilación el agua de reacción formada. El producto de tipo cera formado tenía un número de amina de 15,9 mg de KOH/g.

10 **Ejemplo 8 a ($R^1-R^2 = CH(CH_3)-CH_2-CH_2$, $R^3 = n$ -hexilo)**

En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo, separador de agua y embudo de goteo) se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno a 60°C 52,0g (0,51 mol) de n-hexilamina. En un periodo de 25 minutos se añadieron gota a gota bajo agitación 51,5g (0,51 mol) de gamma-valerolactona. La temperatura aumentó con ello a 80°C. Se aumentó la temperatura por 2 horas a 140°C, a continuación por 10 horas a 230°C y se separó por destilación el agua de reacción formada. Se obtuvo un líquido marrón poco viscoso.

Ejemplo 9 a ($R^1-R^2 = CH(CH_3)-CH_2-CH_2$, $R^3 = n$ -butilo)

20 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo, separador de agua y embudo de goteo) se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno a 60°C 73,0g (1,0 mol) de n-butilamina. En un periodo de 45 minutos se añadieron gota a gota bajo agitación 100,0g (1,0 mol) de gamma-valerolactona. La temperatura aumentó con ello a 80°C. Se aumentó la temperatura por 2 horas a 140°C, a continuación por 10 horas a 230°C y se separó por destilación de modo continuo el agua de reacción formada. Se obtuvo un líquido marrón con un número de amina de 5,5 mg de KOH/g. El índice de refracción estuvo en 1,4747 y la viscosidad fue de 3 mPas.

Ejemplo 10 a (no de acuerdo con la invención; $R^1-R^2 = CH_2-CH_2-CH_2$, $R^3 = n$ -butilo)

25 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo, separador de agua y embudo de goteo) se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno 222,2g (3,0mol) de n-butilamina. En un periodo de 45 minutos se añadieron bajo agitación 172,0g (2,0 mol) de butirolactona. La temperatura aumentó con ello a 80°C. Se aumentó la temperatura por 2 horas a 140°C, a continuación por 10 horas a 230°C y se separó por destilación de modo continuo el agua de reacción formada y el exceso de amina. Se obtuvo un líquido marrón con un número de amina de 3,7 mg de KOH/g. La densidad estuvo en 0,96 g/cm³.

30 **Ejemplo 11 a ($R^1-R^2 = CH_2-CH_2-CH_2$, $R^3 = CH_2-CH_2-CH_2$ -imidazol)**

En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo, separador de agua y embudo de goteo) se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno a 80°C 125,0 g (1,0 mol) de aminopropilimidazol. En un periodo de 45 minutos se añadieron bajo agitación 94,7g (1,1 mol) de butirolactona. Se aumentó la temperatura mediante una rampa de temperatura de en cada caso 20 minutos por en cada caso 10°C hasta la temperatura final de 250°C. Después de ello se mantuvo la temperatura por 6h a 250°C. Durante la totalidad del tiempo de reacción, se separó por destilación el agua de reacción formada. Se añadieron 0,4g de ácido p-toluenosulfónico y se separó agua por otras 2 horas a 250°C. El producto de reacción es líquido y tiene color muy oscuro.

Ejemplo 12 a (no de acuerdo con la invención; $R^1-R^2 = CH_2-CH_2-CH_2$, $R^3 = n$ -propilo)

40 En un autoclave con agitador se colocaron 60,0 g (1 mol) de n-propilamina y se calentó a 60°C. En un periodo de 45 minutos se añadieron bajo agitación 86,0 g (1 mol) de butirolactona. La temperatura aumentó primero a 95°C. A continuación se agitó por otras 4 horas a 90 °C. Se transfirió después de esto la mezcla de reacción a un matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo, separador de agua y embudo de goteo y se calentó a 100 °C. Bajo agitación se aumentó la temperatura a continuación en 15°C por hora. La reacción posterior ocurrió adicionalmente por 10 horas a 200°C. Durante la totalidad del tiempo de reacción, se separó por destilación el agua de reacción formada. Se obtuvo un líquido amarillo claro con un número de amina de 4mg de KOH/g. El producto de reacción fue purificado mediante destilación por medio de un evaporador de capa delgada a 120 °C y una presión de < 1mbar.

Fabricación de las preparaciones de urea

Ejemplo a1 de producto

50 Paso 1:

Primero se preparan 64,4 g de un producto de monoación de diisocianato, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonobutiléter con un número de hidroxilo de 220 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN / ISO 4629) y una mezcla de 35% de 2,4-tolulendiisocianato y 65% de 2,6-tolulendiisocianato.

5 Paso 2:

Se suministra un matraz de cuatro cuellos, con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo. Se colocan 118,2 g de N-n-octilbutirolactama (Sigma-Aldrich) y bajo atmósfera de nitrógeno bajo agitación se calienta a 120°C. Se añaden 4,2 g de cloruro de litio y se disuelven a esta temperatura bajo agitación en 1 hora. A continuación se baja la temperatura a 80°C. Se añaden 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido gota a gota lentamente bajo agitación en un periodo de 1 hora a la solución de amina, de modo que la temperatura no supera 85°C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción aún por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro, incoloro y ligeramente viscoso. El número de amina está por debajo de 1,0 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN 16945). El producto contiene 38 % en peso de componente de urea.

15 **Ejemplo a2 de producto**

Paso 1

Primero se preparan 64,4 g de un producto de monoación de diisocianato, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonobutiléter con un número de hidroxilo de 220 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN / ISO 4629) y una mezcla de 35% de 2,4-tolulendiisocianato y 65% de 2,6-tolulendiisocianato.

Paso 2

Se suministra un matraz de cuatro cuellos, con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo. Se colocan 118,2 g de 1-bencilpirrolidin-2-ona (Ejemplo 5a) y bajo atmósfera de nitrógeno bajo agitación se calienta a 120°C. Se añaden 4,2 g de cloruro de litio y se disuelven a esta temperatura bajo agitación en 1 hora. A continuación se baja la temperatura a 80°C. Se agregan 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido gota a gota lentamente bajo agitación en un periodo de 1 hora a la solución de amina, de modo que la temperatura no supera 85°C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción aún por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto ligeramente turbio, amarillo, viscoso. El número de amina está en 1 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN 16945). El producto contiene 38 % en peso de componente de urea.

Ejemplo a3 de producto (no de acuerdo con la invención)

Paso 1

Primero se preparan 64,4 g de un producto de monoación de diisocianato, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonobutiléter con un número de hidroxilo de 220 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN / ISO 4629) y una mezcla de 35% de 2,4-tolulendiisocianato y 65% de 2,6-tolulendiisocianato.

Paso 2

Se suministra un matraz de cuatro cuellos, con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo. Se colocan 64,5 g de 1-propilpirrolidin-2-ona (Ejemplo 12a) y bajo atmósfera de nitrógeno bajo agitación se calienta a 120°C. Se agregan 5,1 g de cloruro de litio y se disuelven a esta temperatura bajo agitación en 1 hora. A continuación se baja la temperatura a 80°C. Se añaden 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido gota a gota lentamente bajo agitación en un periodo de 1 hora a la solución de amina, de modo que la temperatura no supera 85°C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción aún por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto ligeramente turbio, amarillento y viscoso. El número de amina está en 5,2 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN 16945). El producto contiene 52 % en peso de componente de urea.

Ejemplo a4 de producto (no de acuerdo con la invención)

Paso 1

Primero se preparan 64,4 g de un producto de monoación de diisocianato, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779, a partir de un polietilenglicolmonobutiléter con un número de hidroxilo de 220 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN / ISO 4629) y una mezcla de 35% de 2,4-tolulendiisocianato y 65% de 2,6-

toluendiisocianato.

Paso 2

5 Se suministra un matraz de cuatro cuellos, con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo. Se colocan 118,2 g de 1-pentilpirrolidin-2-ona (Ejemplo 4a) y bajo atmósfera de nitrógeno bajo agitación se calienta a 120°C. Se agregan 4,2 g de cloruro de litio y se disuelven a esta temperatura bajo agitación en 1 hora. A continuación se baja la temperatura a 80°C. Se agregan 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido gota a gota lentamente bajo agitación en un periodo de 1 hora a la solución de amina, de modo que la temperatura no supera 85°C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción aún por 3 horas a 80 °C. El número de amina está en 3,6 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN 16945). El producto contiene 38 % en peso de componente de urea.

Ejemplo a5 de producto

Paso 1

15 Primero se preparan 64,4 g de un producto de monoación de diisocianato, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonobutíler con un número de hidroxilo de 220 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN / ISO 4629) y una mezcla de 35% de 2,4-toluendiisocianato y 65% de 2,6-toluendiisocianato.

Paso 2

20 Se suministra un matraz de cuatro cuellos, con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo. Se colocan 118,2 g de 1-hexilpirrolidin-2-ona (Ejemplo 3a) y bajo atmósfera de nitrógeno bajo agitación se calienta a 120°C. Se añaden 4,2 g de cloruro de litio y se disuelven a esta temperatura bajo agitación en 1 hora. A continuación se baja la temperatura a 80°C. Se agregan 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido gota a gota lentamente bajo agitación en un periodo de 1 hora a la solución de amina, de modo que la temperatura no supera 85°C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción aún por 3 horas a 80 °C. El número de amina está en 3,6 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN 16945). El producto contiene 38 % en peso de componente de urea.

Ejemplo a6 de producto

Paso 1

30 Primero se preparan 64,4 g de un producto de monoación de diisocianato, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonobutíler con un número de hidroxilo de 220 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN / ISO 4629) y una mezcla de 35% de 2,4-toluendiisocianato y 65% de 2,6-toluendiisocianato.

Paso 2

35 Se suministra un matraz de cuatro cuellos, con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo. Se colocan 239,1 g de una mezcla de dimetilamida de ácido octanoico y dimetilamida de ácido decanoico (compañía BASF, Agnique AMD810) y bajo atmósfera de nitrógeno bajo agitación se calienta a 120°C. Se añaden 5,1 g de cloruro de litio y se disuelven a esta temperatura bajo agitación en 1 hora. A continuación se baja la temperatura a 80°C. Se agregan 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido gota a gota lentamente bajo agitación en un periodo de 1 hora a la solución de amina, de modo que la temperatura no supera 85°C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción aún por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto turbio, incoloro y ligeramente viscoso. El número de amina está por debajo de 2 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN 16945). El producto contiene 23 % en peso de componente de urea.

Ejemplo a7 de producto

Paso 1

45 Primero se preparan 64,4 g de un producto de monoación de diisocianato, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonobutíler con un número de hidroxilo de 220 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN / ISO 4629) y una mezcla de 35% de 2,4-toluendiisocianato y 65% de 2,6-toluendiisocianato.

Paso 2

Se suministra un matraz de cuatro cuellos, con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo. Se colocan 239,1 g de dibutilacetamida (Ejemplo 1a) y bajo atmósfera de nitrógeno bajo agitación se calienta a 120°C. Se agregan 5,1 g de cloruro de litio y se disuelven a esta temperatura bajo agitación en 1 hora. A continuación se baja la temperatura a 80°C. Se agregan 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido gota a gota lentamente bajo agitación en un periodo de 1 hora a la solución de amina, de modo que la temperatura no supera 85°C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción aún por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto turbio, incoloro y ligeramente viscoso. El número de amina está por debajo de 2 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN 16945). El producto contiene 23 % en peso de componente de urea.

10 **Ejemplo a8 de producto**

Paso 1

Primero se preparan 93,6 g de un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonometiléter con una masa molar de 450 g/mol y una mezcla de 35% de 2,4-toluilendiisocianato y 65% de 2,6-toluilendiisocianato.

15 Paso 2

En un matraz de cuatro cuellos con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo se calientan a 100 °C 252,0g de una mezcla de dimetilamida de ácido octanoico y dimetilamida de ácido decanoico (BASF, Agnique AMD810) y al alcanzar la temperatura se añaden 4,2 g de cloruro de litio. El cloruro de litio es después de ello disuelto en un período de 1 hora a 100°C bajo agitación. A continuación se baja la temperatura a 80°C. Se añaden 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido a la solución de amina, gota a gota bajo agitación en un período de 1 hora, tan lentamente que la temperatura no supera 85°C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80°C. Se obtiene un producto ligeramente turbio y ligeramente viscoso. El producto contiene 29 % en peso de componente de urea.

25 **Ejemplo a9 de producto**

Paso 1

Primero se preparan 93,6 g de un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonometiléter con una masa molar de 450 g/mol y una mezcla de 35% de 2,4-toluilendiisocianato y 65% de 2,6-toluilendiisocianato.

30 Paso 2

En un matraz de cuatro cuellos con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo se calientan a 100 °C 252,0g de dibutilacetamida (Ejemplo 1a) y al alcanzar la temperatura se añaden 4,2 g de cloruro de litio. El cloruro de litio es después de ello disuelto en un período de 1 hora a 100°C bajo agitación. A continuación se baja la temperatura a 80°C. Se añaden 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido a la solución de amina, gota a gota bajo agitación en un período de 1 hora, tan lentamente que la temperatura no supera 85°C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80°C. Se obtiene un producto turbio y ligeramente viscoso. El producto contiene 29 % en peso del componente de urea.

Ejemplo a10 de producto

40 Paso 1

Primero se preparan 93,6 g de un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonometiléter con una masa molar de 450 g/mol y una mezcla de 35% de 2,4-toluilendiisocianato y 65% de 2,6-toluilendiisocianato.

Paso 2

45 En un matraz de cuatro cuellos con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo se calientan a 100 °C 162,0g de N-bencilpirrolidona (Ejemplo 5a) y al alcanzar la temperatura se añaden 4,2 g de cloruro de litio. El cloruro de litio es después de ello disuelto en un período de 1 hora a 100 °C bajo agitación. A continuación se baja la temperatura a 80 °C. Se añaden 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido a la solución de amina, gota a gota bajo agitación en un período de 1 hora, tan lentamente que la temperatura no supera 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80°C. Se obtiene un producto claro, de color rojizo y viscoso. El producto contiene

50

38 % en peso de componente de urea.

Ejemplo a11 de producto

Paso 1

5 Primero se preparan 93,6 g de un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonometiléter con una masa molar de 450 g/mol y una mezcla de 35% de 2,4-tolulendiisocianato y 65% de 2,6-tolulendiisocianato.

Paso 2

10 En un matraz de cuatro cuellos con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo, se calientan a 100 °C 162,0 g de N-n-octilbutirolactama (compañía Sigma-Aldrich) y al alcanzar la temperatura se añaden 4,2 g de cloruro de litio. El cloruro de litio es después de ello disuelto en un período de 1 hora a 100 °C bajo agitación. A continuación se baja la temperatura a 80 °C. Se agregan 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido a la solución de amina, gota a gota bajo agitación en un período de 1 hora, tan lentamente que la temperatura no supera 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro, amarillento. El producto contiene 15 38 % en peso de componente de urea.

Ejemplo a12 de producto

Paso 1

Primero se prepara un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de 2,4-tolulendiisocianato (Desmodur T100, Bayer) y laurilalcohol.

20 Paso 2

25 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo y embudo de goteo) se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno y agitación 1,7 g (0,039 mol) de LiCl en 75 g de N-n-octilbutirolactama (Sigma-Aldrich). Después de ello se añaden 3,6 g (0,026 mol) de meta-xililendiamina y se calienta la mezcla clara a 80 °C. A continuación se añaden gota a gota 19,8 g (0,052 mol) del producto de monoación de Desmodur T100 y 1-dodecanol bajo agitación en un periodo de 1 hora, de modo que la temperatura no sube de 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80°C. Se obtiene un producto claro y líquido. La fracción del componente de urea en el producto obtenido es 23 % en peso.

Ejemplo a13 de producto

Paso 1

30 Primero se prepara un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de 2,4-tolulendiisocianato (Desmodur T100, Bayer) y laurilalcohol.

Paso 2

35 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo y embudo de goteo) se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno y agitación 12,6 g (0,3 mol) de LiCl en 279 g N-bencilbutirolactama (Ejemplo 5a). Después de ello se agregan 17,0 g (0,125 mol) de meta-xililendiamina y se calienta la mezcla clara a 80 °C. A continuación se añaden gota a gota 90,0 g (0,25 mol) del producto de monoación de Desmodur T100 y 1-dodecanol bajo agitación en un periodo de 1 hora, de modo que la temperatura no sube de 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 8 0°C. Se obtiene un producto amarillo y viscoso. La fracción del componente de urea en el producto obtenido es 27 % en peso.

Ejemplo a14 de producto

Paso 1

Primero se prepara un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de 2,4-tolulendiisocianato (Desmodur T100, Bayer) y laurilalcohol.

Paso 2

45 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo y embudo de goteo) se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno y agitación 8,4 g de LiCl en 147,2 g de N-n-octilbutirolactama (Sigma-Aldrich). Después de ello se agregan 13,6 g de meta-xililendiamina y se calienta la mezcla clara a 80 °C. A continuación se añaden

gota a gota 76,1 g del producto de monoación de Desmodur T100 y 1-dodecanol bajo agitación en un periodo de 1 hora, de modo que la temperatura no sube de 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto ligeramente turbio y con buena fluidez. La fracción del componente de urea en el producto obtenido es 37 % en peso.

5 **Ejemplo a15 de producto**

Paso 1

Primero se prepara un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de 2,4-tolulendiisocianato (Desmodur T100, Bayer) y laurilalcohol.

Paso 2

- 10 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo y embudo de goteo) se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno y agitación 1,7 g (0,039 mol) de LiCl en 75 g de N-n-hexilbutirolactama (Ejemplo 3a). Después de ello se agregan 3,6 g (0,026 mol) de meta-xililendiamina y se calienta la mezcla clara a 80 °C. A continuación se añaden gota a gota 19,8 g (0,052 mol) del producto de monoación de Desmodur T100 y 1-dodecanol bajo agitación en un periodo de 1 hora, de modo que la temperatura no sube de 85 °C. Para completar la
- 15 reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro y líquido. La fracción del componente de urea en el producto obtenido es 23 % en peso.

Ejemplo a16 de producto

Paso 1

- 20 Primero se prepara un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de 2,4-tolulendiisocianato (Desmodur T100, Bayer) y laurilalcohol.

Paso 2

- 25 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo y embudo de goteo) se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno y agitación 8,4 g de LiCl en 147,2 g de N-n-hexilbutirolactama (Ejemplo 3a). Después de ello se añaden 13,6 g de meta-xililendiamina y se calienta la mezcla clara a 80 °C. A continuación se agregan gota a gota 76,1 g del producto de monoación de Desmodur T100 y 1-dodecanol bajo agitación en un periodo de 1 hora, de modo que la temperatura no sube de 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto ligeramente turbio y con buena fluidez. La fracción del componente de urea en el producto obtenido es 37 % en peso.

Ejemplos de producto -resumen

Ejemplo de producto	(A) / %	(B)				(D) / %
		R ¹	R ²	R ³	%	
a1	H1 / 38	conjuntamente: CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		n-octilo	60	LiCl / 2
a2	H1 / 38	conjuntamente: CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		Bencilo	60	LiCl / 2
a3*	H1 / 52	conjuntamente: CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		n-propilo	45	LiCl / 4
a4*	H1 / 38	conjuntamente: CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		n-pentilo	60	LiCl / 2
a5	H1 / 38	conjuntamente: CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		n-hexilo	60	LiCl / 2
a6	H1 / 23	mezcla de n-octilo/n- decilo	Metilo	Metilo	75	LiCl / 2
a7	H1 / 23	Metilo	n-Butilo	n-butilo	75	LiCl / 2
a8	H2 / 29	mezcla de n-octilo/n- decilo	Metilo	Metilo	70	LiCl / 1
a9	H2 / 29	Metilo	n-Butilo	n-butilo	70	LiCl / 1
a10	H2 / 38	conjuntamente: CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		Bencilo	60	LiCl / 2
a11	H2 / 38	conjuntamente: CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		n-octilo	60	LiCl / 2
a12	H3 / 23	conjuntamente: CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		n-octilo	75	LiCl / 2
a13	H3 / 27	conjuntamente: CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		Bencilo	70	LiCl / 3

a14	H3 / 37	conjuntamente: CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	n-octilo	60	LiCl / 3
a15	H3 / 23	conjuntamente: CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	n-hexilo	75	LiCl / 2
a16	H3 / 37	conjuntamente: CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	n-hexilo	60	LiCl / 3
H1: producto de adición de 2 BuO-PEG-OC(O)NH-toluil-NCO y 1 m-xililendiamina					
H2: producto de adición de 2 MeO-PEG-OC(O)NH-toluil-NCO y 1 m-xililendiamina					
H3: producto de adición de 2 Lauril-OC(O)NH-toluil-NCO y 1 m-xililendiamina					
* = no de acuerdo con la invención					

Ejemplos de comparación:

Ejemplo V1 de comparación

Paso 1

- 5 Primero se preparan 64,4 g de un producto de monoación de diisocianato, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonobutíler con un número de hidroxilo de 220 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN / ISO 4629) y una mezcla de 35% de 2,4-toluilendiisocianato y 65% de 2,6-toluilendiisocianato.

Paso 2

- 10 Se suministra un matraz de cuatro cuellos, con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo. Se colocan 72,7 g de 1-etilpirrolidin-2-ona y bajo atmósfera de nitrógeno bajo agitación se calienta a 120 °C. Se añaden 4,2 g de cloruro de litio y se disuelven a esta temperatura bajo agitación en 1 hora. A continuación se baja la temperatura a 80 °C. Se agregan 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido gota a gota lentamente bajo agitación en un periodo de 1 hora
- 15 a la solución de amina, de modo que la temperatura no supera 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción aún por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro, amarillo. El número de amina está en 1 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN 16945). El producto contiene 49 % en peso del componente de urea.

Ejemplo V2 de comparación

20 Paso 1

Primero se preparan 64,4 g de un producto de monoación de diisocianato, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonobutíler con un número de hidroxilo de 220 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN / ISO 4629) y una mezcla de 35% de 2,4-toluilendiisocianato y 65% de 2,6-toluilendiisocianato.

25 Paso 2

- 30 Se suministra un matraz de cuatro cuellos, con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo. Se colocan 72,7 g de dimetilsulfóxido y bajo atmósfera de nitrógeno bajo agitación se calienta a 120°C. Se añaden 4,2 g de cloruro de litio y se disuelven a esta temperatura bajo agitación en 1 hora. A continuación se baja la temperatura a 80°C. Se agregan 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido gota a gota lentamente bajo agitación en un periodo de 1 hora a la solución de amina, de modo que la temperatura no supera 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción aún por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro, amarillo. El número de amina está en 1 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN 16945). El producto contiene 49 % en peso del componente de urea.

Ejemplo V3 de comparación

35 Paso 1

Primero se preparan 64,4 g de un producto de monoación de diisocianato, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonobutíler con un número de hidroxilo de 220 mg de KOH/g (determinado de acuerdo con DIN / ISO 4629) y una mezcla de 35% de 2,4-toluilendiisocianato y 65% de 2,6-toluilendiisocianato.

Paso 2

Se suministra un matraz de cuatro cuellos, con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo. Se colocan 72,7 g de N-metilpirrolidona y bajo atmósfera de nitrógeno bajo agitación se calienta a 120°C. Se añaden 4,2 g de cloruro de litio y se disuelven a esta temperatura bajo agitación en 1 hora. A continuación se baja la temperatura a 80°C. Se agregan 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido gota a gota lentamente bajo agitación en un periodo de 1 hora a la solución de amina, de modo que la temperatura no supera 85 ° C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción aún por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro, amarillo. El producto contiene 49 % en peso del componente de urea.

10 **Ejemplo V4 de comparación**

Paso 1

Primero se prepara un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de 2,4-tolulendiisocianato (Desmodur T100, Bayer) y laurilalcohol.

Paso 2

15 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo y embudo de goteo) se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno y agitación 1,7 g (0,039 mol) de LiCl en 75 g de N-metilpirrolidona (artículo común en el mercado). Después de ello se agregan 3,6 g (0,026 mol) de meta-xililendiamina y se calienta la mezcla clara a 80 °C. A continuación se añaden gota a gota 19,8 g (0,052 mol) del producto de monoación de Desmodur T100 y laurilalcohol bajo agitación en un periodo de 1 hora, de modo que la temperatura no sube de 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro y líquido. La fracción del componente de urea en el producto obtenido es 23 % en peso.

Ejemplo V5 de comparación

Paso 1

25 Primero se prepara un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de 2,4-tolulendiisocianato (Desmodur T100, Bayer) y laurilalcohol.

Paso 2

30 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo y embudo de goteo) se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno y agitación 1,7 g (0,039 mol) de LiCl en 75 g de 1-N-etilpirrolidona (artículo común en el mercado). Después de ello se agregan 3,6 g (0,026 mol) de meta-xililendiamina y se calienta la mezcla clara a 80 °C. A continuación se añaden gota a gota 19,8 g (0,052 mol) del producto de monoación de Desmodur T100 y laurilalcohol bajo agitación en un periodo de 1 hora, de modo que la temperatura no sube de 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro y poco viscoso. La fracción del componente de urea en el producto obtenido es 23 % en peso.

Ejemplo V6 de comparación

35 Paso 1

Primero se preparan 93,6 g de un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonometiléter con una masa molar de 450g/mol y una mezcla de 35% de 2,4-tolulendiisocianato y 65% de 2,6-tolulendiisocianato.

Paso 2

40 En un matraz de cuatro cuellos con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo se calientan a 100°C 99,7g de N-metilpirrolidona (artículo común en el mercado BASF) y al alcanzar la temperatura se añaden 4,2 g de cloruro de litio. El cloruro de litio es después de ello disuelto en un período de 1 hora a 100°C bajo agitación. A continuación se baja la temperatura a 80 °C. Se agregan 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido a la solución de amina, gota a gota bajo agitación en un período de 1 hora, tan lentamente que la temperatura no supera 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro, amarillento. El producto contiene 50 % en peso de componente de urea.

Ejemplo V7 de comparación

Paso 1

Primero se preparan 93,6 g de un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonometiléter con una masa molar de 450g/mol y una mezcla de 35% de 2,4-toluidiisocianato y 65% de 2,6-toluidiisocianato.

5 Paso 2

En un matraz de cuatro cuellos con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo se calientan a 100 °C 132,0g de dimetilsulfóxido (artículo común en el mercado de la compañía Sigma Aldrich) y al alcanzar la temperatura se añaden 4,2 g de cloruro de litio. El cloruro de litio es después de ello disuelto en un período de 1 hora a 100 °C bajo agitación. A continuación se baja la temperatura a 80 °C. Se agregan 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido a la solución de amina, gota a gota bajo agitación en un período de 1 hora, tan lentamente que la temperatura no supera 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro, amarillento. El producto contiene 43 % en peso de componente de urea.

Ejemplo V8 de comparación

15 Paso 1

Primero se preparan 93,6 g de un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de un polietilenglicolmonometiléter con una masa molar de 450g/mol y una mezcla de 35% de 2,4-toluidiisocianato y 65% de 2,6-toluidiisocianato.

Paso 2

20 En un matraz de cuatro cuellos con agitador, embudo de goteo, termómetro y enfriador de reflujo se calientan a 100 °C 99,7g de N-etilpirrolidona (artículo común en el mercado BASF) y al alcanzar la temperatura se añaden 4,2 g de cloruro de litio. El cloruro de litio es después de ello disuelto en un período de 1 hora a 100 °C bajo agitación. A continuación se baja la temperatura a 80 °C. Se agregan 10,2 g de m-xililendiamina y se homogeneiza la mezcla. El producto de adición de isocianato preparado al inicio (Paso 1) es añadido a la solución de amina, gota a gota bajo agitación en un período de 1 hora, tan lentamente que la temperatura no supera 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro, amarillento. El producto contiene 50 % en peso de componente de urea.

Ejemplo V9 de comparación

Paso 1

30 Primero se prepara un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de 2,4-toluidiisocianato (Desmodur T100, Bayer) y laurilalcohol.

Paso 2

35 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo y embudo de goteo) se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno y agitación 1,7 g (0,039 mol) de LiCl en 75 g de dimetilsulfóxido. Después de ello se agregan 3,6 g (0,026 mol) de meta-xililendiamina y se calienta la mezcla clara a 80 °C. A continuación se añaden gota a gota 19,8 g (0,052 mol) del producto de monoación de Desmodur T100 y laurilalcohol bajo agitación en un periodo de 1 hora, de modo que la temperatura no sube de 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro y líquido. La fracción del componente de urea en el producto obtenido es 23 % en peso. Se conserva el producto en el recipiente cerrado a temperatura ambiente.

40 Contrario a todos los otros ejemplos de comparación, ya después de una semana se puede identificar un ligero depósito; después de dos semanas el producto es fuertemente turbio.

Ejemplo V10 de comparación

Paso 1

45 Primero se prepara un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de 2,4-toluidiisocianato (Desmodur T100, Bayer) y laurilalcohol.

Paso 2

En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo y embudo de goteo) se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno y agitación 8,4 g de LiCl en 147,2 g de N-metilpirrolidona. Después de ello se agregan

5 13,6 g de meta-xililendiamina y se calienta la mezcla clara a 80 °C. A continuación se añaden gota a gota 76,1 g del producto de monoación de Desmodur T100 y 1-dodecanol bajo agitación en un periodo de 1 hora, de modo que la temperatura no sube de 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80°C. Se obtiene un producto ligeramente turbio y con buena fluidez. La fracción del componente de urea en el producto obtenido es 37 % en peso.

Ejemplo V11 de comparación

Paso 1

Primero se prepara un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de 2,4-tolulendiisocianato (Desmodur T100, Bayer) y laurilalcohol.

10 Paso 2

15 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo y embudo de goteo) se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno y agitación 1,7 g (0,039 mol) de LiCl en 75 g de N-n-pentilbutirolactama (Ejemplo 4a). Después de ello se agregan 3,6 g (0,026 mol) de meta-xililendiamina y se calienta la mezcla clara a 80 °C. A continuación se añaden gota a gota 19,8 g (0,052 mol) del producto de monoación de Desmodur T100 y 1-dodecanol bajo agitación en un periodo de 1 hora, de modo que la temperatura no sube de 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto claro y líquido. La fracción del componente de urea en el producto obtenido es 23 % en peso.

Ejemplo V12 de comparación

Paso 1

20 Primero se prepara un producto de monoación, de acuerdo con el documento de patente EP 1188779 a partir de 2,4-tolulendiisocianato (Desmodur T100, Bayer) y laurilalcohol.

Paso 2

25 En un recipiente de reacción (matraz redondo con agitador, enfriador de reflujo y embudo de goteo) se disuelven bajo atmósfera de nitrógeno y agitación 8,4 g de LiCl en 147,2 g de N-n-pentilbutirolactama (Ejemplo 4a). Después se añaden 13,6 g de meta-xililendiamina y se calienta la mezcla clara a 80 °C. A continuación se añaden gota a gota 76,1 g del producto de monoación de Desmodur T100 y 1-dodecanol bajo agitación en un periodo de 1 hora, de modo que la temperatura no sube de 85 °C. Para completar la reacción, se agita la mezcla de reacción por 3 horas a 80 °C. Se obtiene un producto ligeramente turbio y con buena fluidez. La fracción del componente de urea en el producto obtenido es 37 % en peso.

30 **Ejemplos de comparación –resumen**

Ejemplo de comparación	(A) / %	Solvente / %	(D) / %
V1	H1 / 49	N-etilpirrolidona / 48	LiCl / 3
V2	H1 / 49	DMSO / 48	LiCl / 3
V3	H1 / 49	N-metilpirrolidona / 48	LiCl / 3
V4	H3 / 23	N-metilpirrolidona / 75	LiCl / 2
V5	H3 / 23	N-etilpirrolidona / 75	LiCl / 2
V6	H2 / 50	N-metilpirrolidona / 48	LiCl / 2
V7	H2 / 43	DMSO / 55	LiCl / 2
V8	H2 / 50	N-etilpirrolidona / 48	LiCl / 2
V9	H3 / 23	DMSO/75	LiCl / 2
V10	H3 / 37	N-metilpirrolidona / 60	LiCl / 3
V11	H3 / 23	N-n- pentilbutirolactama / 75	LiCl / 2
V12	H3 / 37	N-n- pentilbutirolactama / 60	LiCl / 3
H1: producto de adición de 2 BuO-PEG-OC(O)NH-toluil-NCO y 1 m-xililendiamina			

ES 2 676 442 T3

H2: producto de adición de 2 MeO-PEG-OC(O)NH-toluil-NCO y 1 m-xililendiamina

H3: producto de adición de 2 Lauril-OC(O)NH-toluil-NCO y 1 m-xililendiamina

Prueba técnica de aplicación de las composiciones adecuadas como agentes para el control de la reología

Materias primas usadas

Nombre	Descripción	Fabricante
Bayferrox 130M	Pigmento rojo de óxido de hierro	Bayer
Blanc Fixe N	Sulfato de bario	Sachtleben Chemie GmbH
Borchi Nox M 2	Agente sintético contra la formación de piel (Metiletil cetoxima)	OMG Borchers GmbH
BYK-052	Antiespumante polimérico libre de silicona	BYK-Chemie GmbH
BYK-066	Antiespumante que tiene silicona	BYK-Chemie GmbH
BYK-306	Aditivo superficial que tiene silicona	BYK-Chemie GmbH
Desmodur N3390	Poliisocianato alifático (HDI-trimerizado)	Bayer MaterialScience
Disperbyk-110	Aditivo humectante y dispersante	BYK-Chemie GmbH
Dowanol PM	Metoxipropanol	Dow Chemical Company
Dowanol PMA	1,2-propanodiolmonoacetato-monometiléter	Dow Chemical Company
Epikote 1001-X 75	Resina de Bisfenol A, disuelta en xileno	Hexion Specialty Chemicals
Epikure 3115-X 70	Agente de curado de poliamida	Hexion Specialty Chemicals
Isopar H	Solvente de hidrocarburo con bajo olor y baja cantidad de compuestos aromáticos (consistente principalmente en isoalcanos)	ExxonMobil Chemical
Joncryl 8280	Dispersión de acrilato	BASF SECoatings & Plastic Chemicals
Kraton 1118 AS	Copolímero de bloque de estireno-butadieno	Kraton Performance Polymers
Nuodex Combi APB	Agente de secado de combinación libre de plomo y bario	Elementis Specialties B.V.
Palapreg P 17-02	Resina de poliéster insaturado para la preparación de plásticos de fibra reforzada o de productos de relleno no reforzados	DSM Composite Resins
Setalux D A 870 BA	Resina de acrilato que entrecruza de poliisocianato, al 70% en butilacetato	Nuplex Resins GmbH
Synthalat W48	resina alquídica especialmente modificada, que puede diluirse en agua, aproximadamente al 35 % en BG/amoníaco/agua (8 : 2,3 : 54,7)	Synthopol Chemie

ES 2 676 442 T3

Tronox RKB-4	Pigmento micronizado de Rutilo	Kerr McGee Pigments
Worleekyd S 366	Resina alquídica de aceite largo, al 60% en Isopar H	Worlee Chemie GmbH

Fuerza de gel: 1 muy fuerte

2 fuerte

3 media

5 4 muy débil

5 sin gel

Turbidez

(Compatibilidad): 1 clara

2 ligeramente turbia

10 3 turbia

4 fuertemente turbia

5 muy fuertemente turbia

Sistema 1 de prueba: laca clara de Setalux D A 870 BA

15 Para esta prueba se ajustan - en caso de ser necesario - mediante adición de otras cantidades del respectivo compuesto de amida a la composición para todos los productos probados, un contenido del compuesto de urea de 38 % en peso en la composición de aditivo. En un recipiente de vidrio de 100 ml se colocan 50 g de laca clara de Setalux D A 870 BA y a continuación se introduce el respectivo aditivo bajo agitación con el Dispermat CV (disco dentado $d = 2,5$ cm a 1000 rpm). Una vez ocurrida la adición se agita adicionalmente por otro 1 minuto. Al respecto se eligió en todos los casos una dosificación, que corresponde a 0,4 % en peso del componente A de urea (referido a la masa total de la formulación). A continuación se dejan reposar las muestras por 1 día a temperatura ambiente y se evalúa a continuación primero visualmente la fuerza de gel, como medida de la eficacia reológica y la compatibilidad del aditivo, en virtud de la turbidez. Después de ello ocurre la prueba de la estabilidad bajo carga, como medida de la eficacia reológica bajo condiciones de aplicación. Para ello se agita la muestra homogéneamente con espátula y entonces se aplica con la rasqueta de pasos de 30-300 μm y un banco automático de elevación de BYK Gardner a una velocidad de 5 cm/s, sobre cartas de contraste. Después de la aplicación se cuelgan las cartas de contraste de modo directamente horizontal para el secado. Después del secado se termina el grosor de capa en μm (húmedo), en el cual la laca no drena, es decir no es visible ninguna lágrima o formación de protuberancia. Cuanto mayor es el valor para la estabilidad bajo carga con uso de la misma sustancia eficaz, tanto mejor es la eficacia reológica. "Húmedo" se refiere al espesor original de capa en húmedo, después de la aplicación con la rasqueta, antes de secado.

Formulación de la laca clara:

Laca clara de Setalux D A 870 BA

	Setalux D A 870 BA	80,0
	Butilacetato	9,9
35	Dowanol PMA	9,9
	BYK-066	0,2
		100,0

40 Resultados:

ES 2 676 442 T3

Producto	Componente	Fuerza de gel	Turbidez	Estabilidad bajo carga μm húmedo
Muestra cero sin aditivo	-	5	1	30
Comparación V1	NEP	1-2	2	120
Comparación V3	NMP	2	2	90
Ejemplo a2	Bencilpirrolidona	1	2	150

5 En la tabla es perceptible que los ejemplos V1 y V3 de comparación construyen una fuerza de gel más mala que el Ejemplo a2 de acuerdo con la invención. Esto es expresado también en la estabilidad bajo carga correspondientemente más mala de los ejemplos de comparación, frente al producto de acuerdo con la invención.

Sistema 2 de prueba: Laca blanca Setalux D A 870 BA / Desmodur N3390

10 Para estas pruebas se ajusta - en caso de ser necesario - mediante adición de otras cantidades del respectivo compuesto de amida a la composición, para todos los productos probados, de un contenido de compuesto de urea de 23 % en peso en la composición de aditivo. En un recipiente de vidrio de 100 ml se colocan 50 g de laca blanca Setalux D A 870 BA y a continuación se incorpora el respectivo aditivo bajo agitación con el Dispermat CV (disco dentado $d = 2,5 \text{ cm}$ a 1000 rpm). Al respecto se eligió en todos los casos una dosificación, que corresponde a 1,0 % en peso del componente A de urea (referida a la masa total de la formulación de laca).

15 Una vez ocurrida la adición se agita adicionalmente por otro 1 minuto. A continuación se dejan reposar las muestras por 1 día a temperatura ambiente y después de la incorporación del agente de curado se evalúa la estabilidad bajo carga, como medida de la eficacia reológica. Para ello se cizalla la muestra primero 5 min en un vibrador (compañía Andalok, Modell Nathalie). Justo después del cizallamiento ocurre la aplicación con una rasqueta de pasos de 50-500 μm y un banco automático de elevación de BYK Gardner a una velocidad de 5 cm/s sobre cartas de contraste. Después de la aplicación se cuelgan las cartas de contraste de modo directamente horizontal para el secado. Después del secado se determina el espesor de la capa en μm (húmedo), en el cual la laca no drena, es decir no es visible ninguna lágrima o formación de protuberancia. Cuanto mayor es el valor para la estabilidad bajo carga con uso de la misma sustancia eficaz, tanto mejor es la eficacia reológica después de la carga de cizallamiento.

Formulación de la laca:

Setalux D A 870 BA 23,5
 Disperbyk-110 1,2
 25 Tronox RKB-4 34,0
 n-butilacetato 8,5
 Dowanol PMA 8,5

Dispermat CV, perlas de vidrio de 1 mm 1:1, 30 min. a 40°C, 8000 rpm, 4cm discos de teflón

Setalux D A 870 BA 24,0
 30 BYK-306 0,3
 100,0
 Desmodur N3390 25,0

Resultados:

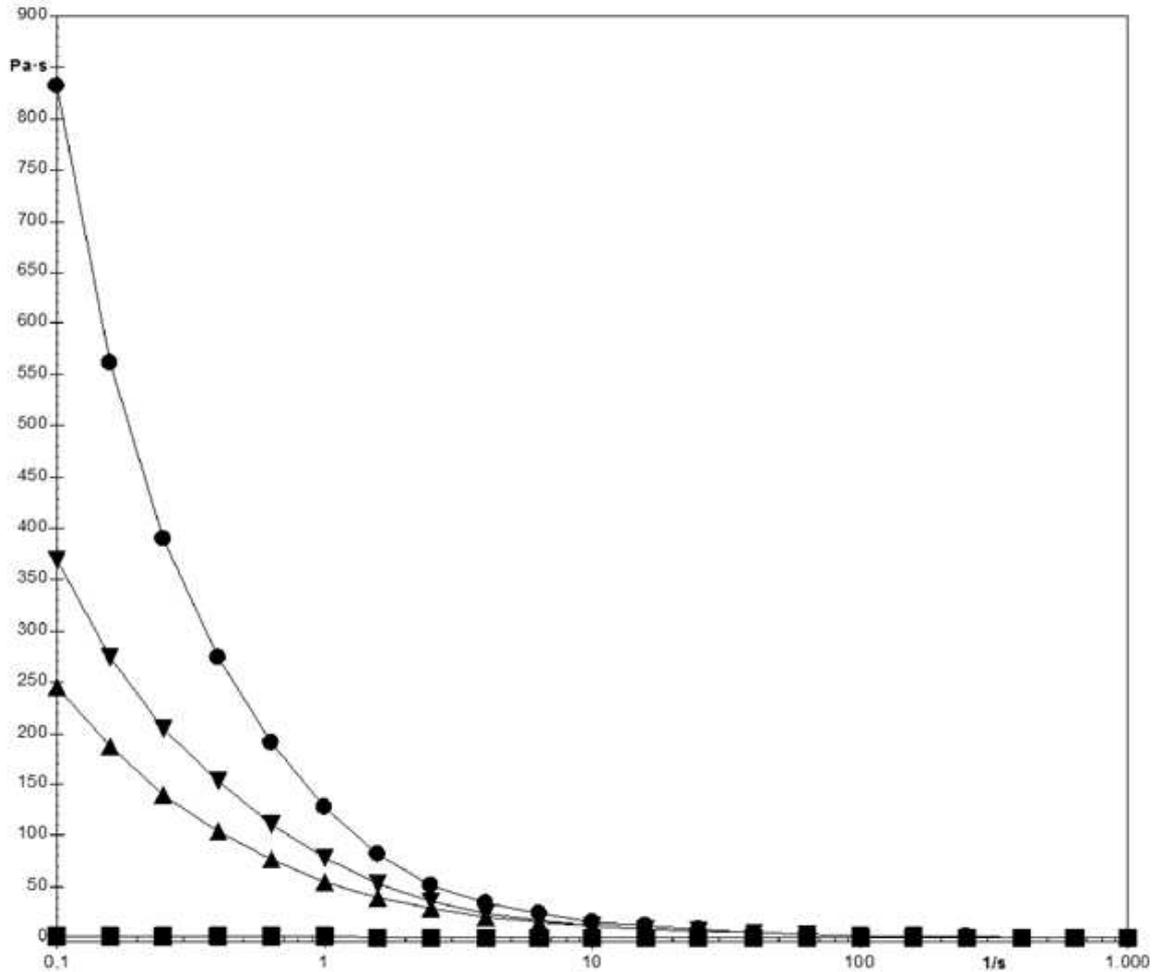
Producto	Solvente	Estabilidad bajo carga/ μm húmedo (después de cizallamiento)
Prueba cero sin aditivo	-	30
Ejemplo de comparación V3	NMP	210
Ejemplo de comparación V2	dimetilsulfóxido	210
Ejemplo a6	Agnique AMD810	270

En la tabla se evidencia que los ejemplos V2 y V3 de comparación hacen posible una estabilidad bajo carga más mala que la del producto de acuerdo con la invención.

5 Sistema 3 de prueba: medición de la viscosidad en una laca blanca

Para esta medición se ajustan - en caso de ser necesario - mediante adición de otra cantidad del respectivo compuesto de amida a la composición, para todos los productos probados, un contenido del compuesto de urea de 23 % en peso en la composición de aditivo. En un recipiente de vidrio de 100 ml se colocan 50 g de laca blanca Setalux D A 870 BA (véase sistema 3 de prueba) y a continuación se incorpora el respectivo aditivo bajo agitación con el Dispermat CV (disco dentado $d = 2,5 \text{ cm}$ a 1000 rpm). Al respecto se eligió en todos los casos una dosificación, que corresponde a 1,0 % en peso del componente A de urea (referida a la masa total de la formulación de laca). Una vez ocurrida la adición se agita adicionalmente por otro 1 minuto.

15 A continuación se dejan reposar las muestras por 1 día a temperatura ambiente y se evalúa entonces en una medición CSR (es decir medición bajo variación de la rata de cizallamiento) en el reómetro, la viscosidad del componente de poliol en comparación con la prueba cero (sin aditivo de reología). Cuanto más alta es la viscosidad en el intervalo bajo de cizallamiento, tanto mejor es la eficacia reológica del producto. Reómetro usado: Physica MCR-301 de compañía Anton Paar, parámetro de medición: medición CSR, CP25-1, $D = 0,1-1000 \text{ 1/s}$, 21 puntos de medición de distribución log., duración de la medición 105 s, $T = 23^\circ\text{C}$.



Eje horizontal → Rata de cizallamiento en s⁻¹

Eje vertical → Viscosidad η en Pa.s;

Resultados representados: ● Ejemplo a6 , ▲ Ejemplo V3 de comparación,

▼ Ejemplo V2 de comparación, ■ Prueba cero

La curva de viscosidad anterior muestra para el Ejemplo a6 de comparación un efecto de aumento de la viscosidad claramente más fuertemente pronunciado, en contraste con los ejemplos de comparación no de acuerdo con la invención.

5 Sistema 4 de prueba: laca clara Worléekyd S 366

Para esta serie entre pruebas se ajustan - en caso de ser necesario - mediante adición de otra cantidad del respectivo compuesto de amida a la composición, para todos los productos probados, un contenido del compuesto de urea de 23 % en peso en la composición de aditivo. En un recipiente de vidrio de 100 ml se colocan 50 g de laca clara Worleekyd S366 y a continuación se incorpora el respectivo aditivo bajo agitación con el Dispermat CV (disco dentado $d = 2,5$ cm a 1000 rpm). Al respecto se eligió en todos los casos una dosificación, que corresponde a 0,5 % en peso del componente A de urea (referida a la masa total de la formulación de laca). Una vez ocurrida la adición se agita adicionalmente por otro 1 minuto. A continuación se dejan reposar las muestras por 1 día a temperatura ambiente y se evalúa entonces la estabilidad bajo carga como medida de la eficacia reológica bajo condiciones de aplicación. Para esto se agita la muestra de manera uniforme con espátula y entonces se aplica con la rasqueta de pasos de 30-300 μm y un banco automático de elevación de BYK Gardner a una velocidad de 5 cm/s sobre cartas de contraste. Después de la aplicación se cuelgan las cartas de contraste de modo directamente horizontal para el secado. Después del secado se determina el espesor de la capa en μm en húmedo, en el cual la laca no drena, es

ES 2 676 442 T3

decir no es visible ninguna lágrima o formación de protuberancia. Cuanto mayor es el valor para la estabilidad bajo carga con uso de la misma sustancia eficaz, tanto mejor es la eficacia reológica.

Formulación de laca:

5		Worléekyd S 366 60% en Isopar H	80,9
		Isopar H	16,0
		Nuodex Combi APB	2,6
		Borchi Nox M 2	0,3
		BYK-066	0,2
10			100,0

Resultados:

Producto	Solvente	Estabilidad bajo carga (μm en húmedo)
Prueba cero sin aditivo	-	< 30
Ejemplo V4 de comparación	NMP	150
Ejemplo V5 de comparación	N-etilpirrolidona	240
Ejemplo a12	N- octilpirrolidona	300
Ejemplo a13	Bencilpirrolidona	300

En la tabla se reconoce que los ejemplos V4 y V5 de comparación hacen posible una estabilidad bajo carga (es decir un menor espesor máximo de capa) más mala que la de los productos de acuerdo con la invención.

15 Sistema 5 de prueba: Joncryl SCX8280 / Butilglicol

Para esta serie entre pruebas se ajustan - en caso de ser necesario - mediante adición de otra cantidad del respectivo compuesto de amida a la composición, para todos los productos probados, un contenido del compuesto de urea de 38 % en peso en la composición de aditivo. En un recipiente de vidrio de 100 ml se colocan 50 g de Joncryl SCX8280 así como 5% de butilglicol y a continuación se incorpora el respectivo aditivo bajo agitación con el Dispermat CV (disco dentado $d = 2,5 \text{ cm}$ a 1000 rpm). Al respecto se eligió en todos los casos una dosificación, que corresponde a 0,5 % en peso del componente A de urea (referida a la masa total de la formulación de laca).

Una vez ocurrida la adición se agita adicionalmente por otro 1 minuto. A continuación se dejan reposar las muestras por 1 día a temperatura ambiente y se evalúa entonces la estabilidad bajo carga como medida de la eficacia reológica bajo condiciones de aplicación. Para esto se agita la muestra de manera uniforme con espátula y entonces se aplica con la rasqueta de pasos de 30-300 μm y un banco automático de elevación de BYK Gardner a una velocidad de 5 cm/s sobre cartas de contraste. Después de la aplicación se cuelgan las cartas de contraste de modo directamente horizontal para el secado. Después del secado se determina el espesor de la capa en μm en húmedo, en el cual la laca no drena, es decir no es visible ninguna lágrima o formación de protuberancia. Cuanto mayor es el valor para la estabilidad bajo carga con uso de la misma sustancia eficaz, tanto mejor es la eficacia reológica. Aparte de ello, después del secado ocurre también una evaluación visual de lunares, como medida de la compatibilidad del aditivo en los espesores de capa bajos de 30-60 μm .

Formulación de laca:

35		Joncryl SCX 8280	95,0
		Butilglicol	5,0
			100,0

Resultados:

Producto	Solvente	Estabilidad bajo carga (μm en húmedo)	Lunares (visual)
Prueba cero (sin solvente)		90	No
Ejemplo V6 de comparación	NMP	150	No
Ejemplo V7 de comparación	DMSO	180	Si
Ejemplo a11	N-octilpirrolidona	210	No

5 V6 y V7 de comparación hacen posible una estabilidad bajo carga (es decir un menor espesor máximo de capa) más mala que la de los productos de acuerdo con la invención. En el Ejemplo V7 de comparación se muestra además una tendencia a la formación de lunares.

Sistema 6 de prueba: Synthalat W48

10 Para esta serie entre pruebas se ajustan - en caso de ser necesario - mediante adición de otra cantidad del respectivo compuesto de amida a la composición, para todos los productos probados, un contenido del compuesto de urea de 38 % en peso en la composición de aditivo. En un recipiente de vidrio de 100 ml se colocan 50 g de Synthalat W48 (aglutinante) y a continuación se incorpora el respectivo aditivo bajo agitación con el Dispermat CV (disco dentado $d = 2,5$ cm a 1000 rpm). Al respecto se eligió en todos los casos una dosificación, que corresponde a 1,0 % en peso del componente A de urea (referido a la totalidad de la masa de Synthalat W48). Una vez ocurrida la adición se agita adicionalmente por otro 1 minuto. A continuación se dejan reposar las muestras por 1 día a temperatura ambiente y se evalúa entonces la estabilidad bajo carga como medida de la eficacia reológica bajo condiciones de aplicación. Para esto se agita la muestra de manera uniforme con espátula y entonces se aplica con la rasqueta de pasos de 30-300 μm y un banco automático de elevación de BYK Gardner a una velocidad de 5cm/s sobre cartas de contraste. Después de la aplicación se cuelgan las cartas de contraste de modo directamente horizontal para el secado. Después del secado se determina el espesor de la capa en μm en húmedo, en el cual la laca no drena, es decir no es visible ninguna lágrima o formación de protuberancia. Cuanto mayor es el valor para la estabilidad bajo carga con uso de la misma sustancia eficaz, tanto mejor es la eficacia reológica.

Resultados:

Producto	Solvente	Estabilidad bajo carga (μm en húmedo)
Prueba cero (sin solvente)		60
Ejemplo V7 de comparación	dimetilsulfóxido	150
Ejemplo V8 de comparación	NEP	180
Ejemplo a10	Bencilpirrolidona	210

25 En la tabla se evidencia que los ejemplos V7 y V8 de comparación hacen posible una estabilidad bajo carga (es decir un menor espesor máximo de capa) más mala que el producto de acuerdo con la invención. En el Ejemplo V7 de comparación se muestra además un desagradable olor a sulfuro.

Sistema 7 de prueba: prueba antiseparación en un sistema de poliéster

30 En un vaso PE de 175 ml se homogeneizan primero los dos componentes de aglutinante Palapreg P 17-02 y Kraton 1118 AS con el Dispermat CV por 1 min a 1200 rpm con un disco dentado de 4 cm. A continuación se colocan 50 g de esta mezcla en un vaso de PE de 175 ml y se incorpora el respectivo aditivo bajo agitación con el Dispermat CV (disco dentado $d = 2,5$ cm a 1000 rpm). Al respecto se eligió en todos los casos una dosificación, que corresponde a 1,4 % en peso del componente A de urea (referido a la totalidad de la masa de Palapreg y Kraton). Una vez ocurrida la adición se agita adicionalmente por otros 2 minutos. A continuación se empacan las muestras directamente en vasos de tapa a presión de 50 ml y se les deja reposar a temperatura ambiente. Después de 3 días ocurre la evaluación de la separación de las muestras, en % respecto a la altura total de llenado en el vaso con tapa a presión, así como una evaluación visual de la fuerza de gel, como medida de la eficacia reológica. Cuanto menor es la altura de la fase separada, tanto mejor es la eficacia reológica del aditivo y tanto mejor se deja éste usar por

ello frente a la separación de los dos componentes.

Formulación de la mezcla:

Palapreg P 17-02 70

Kraton 1118 AS 30

5

100

Resultados:

Muestra	Solvente	Separación después de 3 d a temperatura ambiente en % de la altura total	Punto de ebullición del componente B de Nalquilamida (°C)	Color de la mezcla
Muestra cero sin solvente	-	26	-	incoloro
Ejemplo V1* de comparación	NEP	4	204 +/- 0 (a)	Color amarillento
Ejemplo V2 de comparación	DMSO	0	189 (a)	Color claramente grisáceo
Ejemplo a4	Pentilpirrolidona **	4	261 +/- 9 (a)	Color ligeramente amarillento
Ejemplo a6	Agnique AM D810	0	291 (b)	Color ligeramente amarillento
Ejemplo a5	Hexilpirrolidona	0	278 +/- 9 (a)	Color ligeramente amarillento
Ejemplo a1	N-Octylpyrrolidon	0	303 (a)	Color ligeramente amarillento
<p>* La composición del ejemplo V1 de comparación fue ajustada mediante adición de N-etilpirrolidona adicional, de modo que el contenido de compuesto de urea en la formulación de aditivo fue de 38 % en peso</p> <p>** no de acuerdo con la invención</p> <p>(a) Fuente: SciFinder / (b) fuente: el objeto comercial es una mezcla; valor indicado de acuerdo con SciFinder para N,N-dimetildecanamida</p>				

10

La tabla muestra que los ejemplos de acuerdo con la invención exhiben tanto un efecto antiseparación sobresaliente, como simultáneamente tampoco ejercen ninguna influencia significativa en el color de la mezcla. Además se ha probado el simultáneamente elevado punto de ebullición de las N-alquilamidas presentes en las composiciones de acuerdo con la invención, como premisa para un uso exitoso en correspondientes sistemas de

poliéster insaturado: puesto que estos curan en caliente (denominada aplicación de SMC "Closed-Mold"), los componentes fácilmente volátiles son inútiles, puesto que estos en el curado conducen por un lado a emisiones indeseadas y por otro lado durante el proceso de ebullición surgen ampollas indeseadas de gas en el producto terminado. Los ejemplos de acuerdo con la invención exhiben puntos de ebullición superiores a 270°C, por ello no son de esperar las desventajas correspondientes.

5

Sistema 8 de prueba: estabilidad al almacenamiento

Para la prueba de la estabilidad al almacenamiento se almacenan a temperatura ambiente muestras de 50 ml de los correspondientes productos, en frascos de vidrio cerrados. Se evalúa visualmente la apariencia de las muestras, con separación de dos meses.

Producto	Apariencia después de...				
	Fabricación	2 Meses	4 Meses	6 Meses	8 Meses
Ejemplo V4 de comparación (al 23%)	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Turbio, no homogéneo, sedimento	Turbio, no homogéneo, sedimento
Ejemplo V5 de comparación (al 23%)	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Turbio, no homogéneo, sedimento
Ejemplo V9 de comparación: in DMSO aproximadamente 23%	Claro, líquido, homogéneo; (después de 2 semanas: nublado)	Turbio, no homogéneo, sedimento			
Ejemplo V10 de comparación: al 37% in NMP	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Turbio, no homogéneo, sedimento	Turbio, no homogéneo, sedimento	Turbio, no homogéneo, sedimento
Ejemplo V11 (al 23%)	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Turbio, no homogéneo, sedimento
Ejemplo V12 (al 37%)	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Turbio, no homogéneo, sedimento	Turbio, no homogéneo, sedimento
Ejemplo a15 (al 23%)	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo
Ejemplo a16 (al 37%)	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo
Ejemplo a12 (al 23%)	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo
Ejemplo a14 (al 37%)	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo	Claro, líquido, homogéneo

10

Los resultados muestran que las composiciones de acuerdo con la invención, por un lado en general exhiben una mejor estabilidad al almacenamiento que los ejemplos de comparación no de acuerdo con la invención. Además, surge como ventaja que se da también un correspondiente carácter monofásico estable al almacenamiento, cuando se implementa una mayor fracción del componente de urea en la totalidad de la composición; intervalos correspondientes de composición (mayor fracción del componente A de urea al compuesto B de alquilamida) no son en absoluto accesibles en los ejemplos de comparación no de acuerdo con la invención, conocidos de acuerdo con el estado de la técnica.

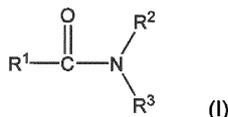
15

REIVINDICACIONES

1. Preparación de urea que contiene

(A) 5 a 75 % en peso, de uno o varios componentes de urea, que exhiben un peso molecular de ≥ 350 g/mol así como contienen por lo menos un grupo urea,

- 5 (B) 15 a 95 % en peso, preferiblemente 30 a 80 % en peso, de uno o varios solventes orgánicos del grupo de las N-alquilamidas, que poseen un peso molecular de 155 a 700 g/mol, están libres de grupos urea y poseen la siguiente fórmula general (I),



en la que

- 10 (a) R^1 es un radical hidrocarburo que contiene $x = 1$ a 24 átomos de carbono,

R^2 es un radical orgánico que exhibe $y = 1$ a 12 átomos de carbono, y

R^3 es un radical orgánico que exhibe $z = 1$ a 12 átomos de carbono,

o

- 15 (b) R^1 , R^2 y R^3 como son como se definen bajo (a), pero R^1 y R^2 están unidos mutuamente por un enlace químico y conjuntamente por inclusión del grupo $\text{C}(=\text{O})\text{N}$ forman un anillo con 4 a 10 átomos en el anillo y en el caso de un anillo con 4 o 5 átomos en el anillo, en el cual $x+y < 4$, el R^3 contiene por lo menos 6 átomos de carbono y máximo 11 átomos de carbono

o

- 20 (c) R^1 , R^2 y R^3 son como se define bajo (a), pero R^2 y R^3 están unidos mutuamente por un enlace químico y conjuntamente por inclusión del átomo de nitrógeno de la fórmula general (I) forman un anillo con 4 a 10 átomos de anillo,

teniendo como condición que para (a), (b) y (c) sea válido en cada caso que $x+y+z \geq 8$,

(C) 0 a 35 % en peso de uno o varios solventes orgánicos diferentes de (B), que no contienen grupo urea ni grupos iónicos, y que exhiben máximo dos heteroátomos elegidos de entre el grupo consistente en nitrógeno y oxígeno, y

- 25 (D) 0 a 50 % en peso de una sal que se diferencia del o de los componentes (A) de urea, del o de los solventes (B) así como del o de los solventes (C), y

en la que todos los datos porcentuales en peso se refieren al peso total de la preparación de urea.

2. Preparación de urea de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene

- 30 (A) 10 a 65 % en peso del componente de urea o componentes de urea, que exhibe un promedio ponderado de peso molecular de 350 a 60000 g/mol así como contiene por lo menos un grupo urea,

(B) 20 a 85 % en peso del o de los solventes orgánicos del grupo de las N-alquilamidas, que poseen un peso molecular de 155 a 700 g/mol, son libres de grupos urea y poseen la fórmula general (I),

- 35 (C) 0 a 25 % en peso del o de los solventes orgánicos diferentes de (B), que no contienen grupos urea así como ningún grupo iónico así como exhiben máximo dos heteroátomos elegidos de entre el grupo consistente en nitrógeno y oxígeno, y

(D) preferiblemente 0 a 15 % en peso de la sal, y

en la que todos los datos porcentuales en peso se refieren al peso total de la preparación de urea.

3. Preparación de urea de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que 50 a 100 % en peso del solvente (B) de la fórmula general (I), referido al peso total del solvente (B), es una amida (B1) intermolecular, en la que

- 40 R^1 es un radical hidrocarburo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente saturado, que contiene 3 a 17 átomos de carbono;

R² y R³ son en cada caso iguales o diferentes e independientemente uno de otro representan un radical orgánico ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, que exhibe 1 a 6, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono,

o

5 R² y R³ están unidos mutuamente por un enlace químico y por inclusión del átomo de nitrógeno de la fórmula general (I) forman un anillo con 5 a 7 átomos de anillo.

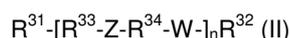
4. Preparación de urea de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que 50 a 100 % en peso del solvente (B) de la fórmula general (I), referido al peso total del solvente (B), es una amida (B2) intra molecular en la que

10 R¹ y R² están unidos mutuamente por un enlace químico y por inclusión del grupo C(=O)N forman un anillo con 4 a 8 átomos de anillo, en el que dado el caso uno o varios átomos de carbono del anillo está sustituido con uno o varios radicales alquilo C₁-C₄.

5. Preparaciones de urea de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en las que 70 a 100 % en peso de componente (A) de urea, referido al peso total de los componentes (A) de urea, exhibe por lo menos dos grupos urea o por lo menos un grupo urea y por lo menos un grupo uretano, preferiblemente por lo menos dos grupos urea y dos grupos uretano.

15 6. Preparaciones de urea de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en las que está presente

(i) 50 a 100 % en peso del componente (A) de urea, referido al peso total de los componentes (A) de urea, de acuerdo con la fórmula general (II)



en la que

20 R³¹ y R³² son en cada caso iguales o diferentes así como en cada caso representan independientemente uno de otro un radical orgánico ramificado o no ramificado, saturado o insaturado que contiene 1 a 100, que exhibe en cada caso máximo un grupo urea y en cada caso máximo un grupo uretano,

25 R³³ y R³⁴ son en cada caso iguales o diferentes así como en cada caso independientemente uno de otro representan radicales poliéster ramificados o no ramificados que contienen 1 a 300 átomos de carbono, que opcionalmente contienen grupos éter, representan radicales poliéter ramificados o no ramificados que contienen 2 a 300 átomos de carbono, representan radicales poliamida ramificados o no ramificados que contienen 1 a 300 átomos de carbono, representan radicales polisiloxano que contienen 3 a 100 átomos de silicio, representan radicales alqueno C₂-C₂₂ ramificados o no ramificados, radicales alqueno C₃-C₁₈ ramificados o no ramificados, radicales arileno C₅-C₁₂ y/o radicales arilalqueno C₇-C₂₂ ramificados o no ramificados

30 Z y W son en cada caso iguales o diferentes así como en cada caso independientemente uno de otro representan NH-CO-O y/o NHCO-NH, y

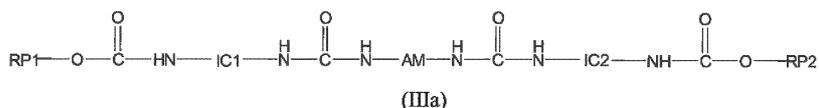
n representa un número entero de 1 a 150, preferiblemente de 2 a 120;

o

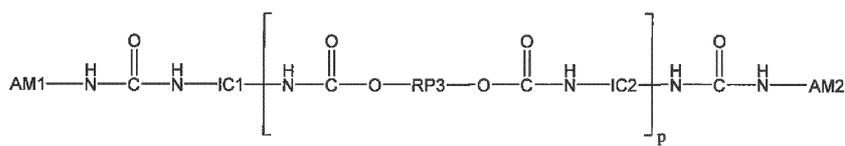
35 (ii) 50 a 100 % en peso del componente (A) de urea, referido al peso total de los componentes (A) de urea, exhibe en cada caso un promedio ponderado de peso molecular de 2000 a 55000 g/mol y contiene 4 a 150 grupos urea;

o

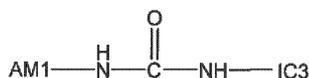
(iii) 50 a 100 % en peso del componente (A) de urea, referido al peso total de los componentes (A) de urea, está presente en cada caso de acuerdo con una o varias de las fórmulas generales elegidas de entre el grupo consistente en (IIIa), (IIIb), (IIIc) y (IIId)



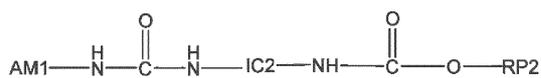
40



(IIIb)



(IIIc)



(III d)

en las que

- 5 AM representa un radical orgánico lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático-aromático con 2 a 50 átomos de carbono

AM1 así como AM2 son en cada caso iguales o diferentes así como en cada caso independientemente uno de otro representan un radical orgánico lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático-aromático con 1 a 50 átomos de carbono, en los que este radical orgánico puede exhibir también otros grupos funcionales como grupos hidroxilo o grupos amino,

IC1 así como IC2 son en cada caso iguales o diferentes así como en cada caso independientemente uno de otro representan un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático-aromático con 2 a 40 átomos de carbono,

IC3 representa un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático-aromático con 2 a 24 átomos de carbono,

RP1 así como RP2 son en cada caso iguales o diferentes, así como en cada caso independientemente uno de otro representan un radical orgánico lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático-aromático con 1 a 24 y/o representa un radical poliéter con 1 a 120 átomos de oxígeno de éter y/o representa un radical poliéster, que opcionalmente contiene grupos éter, con 1 a 100 grupos éster y/o representa un radical poliamida con 1 a 100 grupos amida y/o representa un radical polisiloxano con 3 a 100 átomos de silicio,

RP3 son iguales o diferentes, así como representan un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático-aromático con 2 a 24 átomos de carbono y/o representa un radical (poli)éter con 1 a 120 átomos de oxígeno de éter y/o representa un radical poliamida con 1 a 100 grupos amida y/o representa un radical polisiloxano con 3 a 100 átomos de silicio y/o representa un radical poliéster, que opcionalmente contiene grupos éter, con 1 a 100 grupos éster y p representa 0 o 1.

7. Preparaciones de urea de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en las que 70 a 100 % en peso del componente (A) de urea, referido al peso total de los componentes (A) de urea, es obtenido en cada caso mediante reacción de isocianatos, oligomerizados mediante formación de isocianurato y/o uretdiona, con aminas monofuncionales.

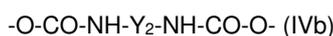
8. Preparaciones de urea de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en las que 95 a 100 % en peso, referido al peso total de los componentes (A) de urea, exhibe en cada caso por lo menos un segmento de molécula de la fórmula general (IVa)



en la que

Y₁ representa un radical hidrocarburo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, que contiene 4 a 20, preferiblemente 5 a 18, de modo particular preferiblemente 6 a 13 átomos de carbono,

y en cada caso no contienen ningún segmento molecular de la fórmula general (IVb)



en la que

Y₂ representa un radical hidrocarburo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, que contiene 4 a 20, preferiblemente 5 a 18, de modo particular preferiblemente 6 a 13 átomos de carbono.

- 5 9. Preparaciones de urea de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en las que el solvente (C) es elegido de entre el grupo consistente en hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos cicloalifáticos, terpenos, terpenoides, hidrocarburos aromáticos, clorohidrocarburos, alcoholes, cetonas, ésteres, glicoléteres, éteres, amidas, sulfóxidos, sulfonas, acetales y nitroalcanos.
- 10 10. Preparaciones de urea de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en las que la sal (D) es elegida de entre el grupo consistente en (i) líquidos iónicos y/o (ii) sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos y/o sales de amonio, con aniones monovalentes, de entre el grupo consistente en halogenuros, pseudohalogenuros, formiatos, acetatos y/o nitratos.
- 15 11. Preparaciones de urea de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en las que éstas consisten en (A) y (B); o en (A), (B) y (C); o en (A), (B) y (D).
12. Uso de preparaciones de urea de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 como sustancias auxiliares para la reología para medios líquidos.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la sustancia auxiliar para la reología es un espesante y/o un agente de tixotropía.
14. Medio líquido que comprende una preparación de urea de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11.
- 20 15. Medio líquido de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el medio líquido es elegido de entre el grupo consistente en lacas, colores para impresión, tintas, pastas de pigmento, formulaciones plásticas, preparaciones cosméticas, formulaciones para construcción, formulaciones cerámicas, lubricantes, masilla, sustancias para sellamiento, agentes de atomización, adhesivos y formulaciones que son usadas en la explotación de gas natural y petróleo.