



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2005 049 301 B3 2007.04.19

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2005 049 301.7

(51) Int Cl.⁸: C08G 69/02 (2006.01)

(22) Anmelddatum: 12.10.2005

C08G 69/48 (2006.01)

(43) Offenlegungstag: –

C09D 7/12 (2006.01)

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 19.04.2007

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

BYK-Chemie GmbH, 46483 Wesel, DE

(72) Erfinder:

Haubennestel, Karl-Heinz, 46487 Wesel, DE;
Mößmer, Stefan, Dr., 46487 Wesel, DE; Orth,
Ulrich, Dr., 46485 Wesel, DE; Betcke, Daniela,
46485 Wesel, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte Leifert & Steffan, 40213 Düsseldorf

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
NICHTS ERMITTELT

(54) Bezeichnung: **Amidhaltige Polymere zur Rheologiesteuerung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft amidhaltige Polymere der allgemeinen Formel (I)
A-X-CO-(CH₂)₂-NR¹-R²-[Y-R³-Y-R⁴]_a-B (I)
sowie deren Salze mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren. Des Weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der amidhaltigen Polymere sowie deren Verwendung als Rheologiesteuerungsmittel.

A-X-CO-(CH₂)₂-NR¹-R²-[Y-R³-Y-R⁴]_a-B (I)

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft amidhaltige Polymere zur Rheologiesteuerung von flüssigen Polymersystemen wie beispielsweise lösungsmittelhaltigen, lösungsmittelfreien und wässrigen Lacken, PVC-Plastisolen, Beschichtungen auf Epoxidbasis und ungesättigten Polyesterharzen.

Stand der Technik

[0002] Um die Rheologie von flüssigen Systemen zu steuern, werden vielfach Kieselsäuren, hydriertes Rizinusöl oder organisch modifizierte Bentonite, wie zum Beispiel in US 4,208,218, US 4,410,364 und US 4,412,018 beschrieben, eingesetzt. Des Weiteren kommen vielfach Polyamidwachse zum Einsatz. Auf dem Gebiet der Polyamide und Polyamidester existieren zahlreiche Patente, wie beispielsweise die DE 69523221, EP 0528363, EP 0239419, US 5,510,452 und US 5,349,011. Es werden aber auch Kombinationen von modifizierten Bentoniten mit Polyamiden, wie in der EP 0509202 und DE 69704691 beschrieben, eingesetzt.

[0003] Nachteilig bei diesen Stoffen ist, dass sie meist trockene Feststoffe oder Pasten darstellen, die mittels Lösungsmitteln und Aufwendung von Scherkräften zu einem Halbfabrikat aufgeschlossen, beziehungsweise durch gezielte Temperatursteuerung in beispielsweise flüssige Beschichtungssysteme eingebracht werden müssen. Werden die notwendigen Temperaturen nicht eingehalten, treten im fertigen Beschichtungssystem Kristallite auf, die zu Fehlern in der Beschichtung führen. Der generelle Nachteil dieser Stoffe ist, dass sie zu Trübungen und Schleierbildungen (Haze) in klaren, transparenten Beschichtungen führen. Außerdem ist der Umgang mit trockenen Produkten, die Stäube bei der Verarbeitung verursachen, nicht gewünscht.

[0004] Die Polyamidester sind zwar häufig flüssig, aber deutlich weniger wirksam, als die von Natur aus festen Stoffe.

[0005] Andere Lösungen zur Rheologiesteuerung wurden in der EP 0 198 519 dargestellt. Hier wird ein Isocyanat mit einem Amin in Gegenwart von Bindemitteln zu einem Harnstoff umgesetzt, der in feinst dispense Form nadelförmige Kristalle bildet. Diese so modifizierten Bindemittel werden als rheologiesteuernde und ablaufverhindernde Bindemittel angeboten, und als „sag control agents“ bezeichnet.

[0006] Der Nachteil dieser Produkte liegt darin, dass sie immer an die Bindemittel gebunden sind, in denen sie hergestellt wurden und somit eine nachträgliche universelle Korrektur von fertigen Systemen nicht möglich ist.

[0007] In der EP 0 006 252 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Thixotropiemittels beschrieben, das einige der oben genannten Nachteile ausräumt, in dem es Harnstoffurethane bereitstellt, die in aprotischen Lösungsmitteln in Gegenwart von LiCl durch Umsetzung von Isocyanataddukten mit Polyaminen hergestellt werden. Der Nachteil der so hergestellten Produkte liegt in der durch das Herstellverfahren bedingten undefinierten Struktur der Harnstoffurethane. Bei besagtem Verfahren werden Diisocyanate und Monoalkohole in gleichen Molenmengen eingesetzt. Dabei entstehen sowohl NCO-funktionelle Monoaddukte, als auch nicht-NCO-funktionelle Diaddukte. Außerdem bleibt ein gewisser Anteil an monomerem Diisocyanat nicht umgesetzt. Die Anteile der verschiedenen Produkte schwanken, je nach Zugänglichkeit der NCO-Gruppe und der angewandten Reaktionsführung, wie Temperatur und Zeit. Alle so hergestellten Addukte enthalten jedoch größere Mengen an nicht umgesetztem Diisocyanat, welches bei der weiteren Umsetzung mit Polyaminen zu unkontrollierter Kettenverlängerung des Moleküls führt. Diese Produkte neigen dann zu Ausfällungserscheinungen oder vorzeitiger Gelierung und demzufolge zur Bildung von so genannten „Stippen“ („seeds“) im Bindemittel. In der US 6,420,466 werden diese Nachteile durch Entfernen des überschüssigen Isocyanates umgangen. Die dort beschriebenen Produkte haben jedoch den Nachteil, dass sie nur in hochpolaren Lösemitteln wie z.B. N-Methylpyrrolidon (NMP) unter Zuhilfenahme von Alkalosalzen stabile Lösungen liefern.

Aufgabenstellung

[0008] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Produkte bereit zu stellen, welche zur Rheologiesteuerung flüssiger Polymersysteme geeignet sind, Polymere einer definierteren Struktur umfassen und so ein besseres Wirkungsprofil und eine bessere Reproduzierbarkeit der Rheologiesteuerung gewährleisten, und die insbesondere die oben geschilderten Nachteile der Additive des Stands der Technik vermeiden.

[0009] Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgaben durch Bereitstellung amidhaltiger Polymere der allgemeinen Formel (I)

A-X-CO-(CH₂)₂-NR¹-R²-[Y-R³-Y-R⁴]_a-B

(I)

sowie deren Salze mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren, wobei A für R⁵ oder R⁶-Y-[R⁴-Y-R³-Y]_b-R²-NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁷ und B für Y-R⁶ oder NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁵ steht, und wobei R¹ für H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ und/oder CONH-R' mit R' = R⁸ oder -C₆H₃(CH₃)-NHCOO- R⁸ steht, R², R³, R⁴ und R⁷ unabhängig voneinander für einen (C₁-C₄₀)Alkylen-, (C₃-C₄₀)Alkenylen-, (C₅-C₄₀)Cycloalkylen-, Arylen-, (C₇-C₄₀)Aralkylen- oder Polyoxyalkylen-Rest oder für einen Polyester-Rest stehen, R⁵ für H, einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-, oder N,N'-Dialkylamino-Rest, einen Hydroxy-, (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₂₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-Rest, oder einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, (C₇-C₁₂)Aralkanol-gestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-gestarteten Polyester steht, R⁶ für einen (C₁-C₃₀)Alkyl-, (C₃-C₂₂)Alkenyl-, Hydroxyalkyl-, (C₄-C₁₃)Cycloalkyl-, Aryl- oder (C₇-C₁₂)Aralkyl-Rest steht, R⁸ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, oder (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-Rest, einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-Rest, einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, oder (C₇-C₁₂)Aralkanol-gestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-gestarteten Polyester steht, X für gleiche oder verschiedene Reste O, NH oder NR⁹ steht, R⁹ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, Hydroxyalkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-Rest steht, Y für eine oder mehrere der folgenden Gruppen COO, OCO, NHCO, NHCOO, OOCNH, NHCONH steht und a und b unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 19 stehen, gelöst werden.

[0010] Die Definitionen der Reste A, B, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R', X und Y sowie der Indices a und b entsprechen im Rahmen dieser Erfindung unabhängig von den Verbindungen, in welchen diese aufgeführt sind, den obigen Definitionen. Bevorzugte Ausführungen dieser Reste finden sich in den jeweiligen Unterabschnitten.

[0011] Im Falle, dass einer oder mehrere der Reste R², R³, R⁴, R⁵, R⁷ und/oder R⁸ einen Polyoxyalkylen-Anteil enthalten, sind diese Reste unabhängig von den Verbindungen, in welchen diese aufgeführt sind, vorzugsweise aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid-Einheiten, statistisch oder blockweise angeordnet, aufgebaut, und gegebenenfalls ist einer oder sind mehrere dieser Einheiten durch Styrol-Einheiten substituiert. Besonders bevorzugt sind Ethylenoxid- und Propylenoxid-Reste.

[0012] Im Falle, dass einer oder mehrere der Reste R², R³, R⁴, R⁵, R⁷ und/oder R⁸ einen Polyester-Rest umfassen, sind diese Reste unabhängig von den Verbindungen, in welchen diese aufgeführt sind, vorzugsweise auf der Basis von ein oder mehreren (C₁-C₁₈)-Hydroxycarbonsäuren oder ein oder mehreren Lactonen, wie β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton und (C₁-C₆)Alkylsubstituiertem ϵ -Caprolacton, aufgebaut.

[0013] Die Reste R¹ stehen für H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ und/oder CONH-R' mit R' = R⁸ oder -C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸, wie beispielsweise CONH-C₁₈H₃₇ und/oder CONH-C₆H₃(CH₃)-NHCOOC₄H₉.

[0014] Die Reste R² und R⁴ stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für einen (C₂-C₁₈)Alkylen-, (C₇-C₁₅)Aralkylen-Rest, besonders bevorzugt für einen (C₂-C₁₂)Alkylen-, (C₇-C₁₂)Aralkylen-Rest, ganz besonders bevorzugt für einen (C₂-C₈)Alkylen-, (C₇-C₉)Aralkylen-Rest, wie beispielsweise einen Hexamethylen-, Octamethylen- oder m-Xylylen-Rest. Bevorzugt sind die Reste R² und R⁴ identisch.

[0015] R³ steht für einen (C₂-C₄₀)Alkylen-, (C₃-C₄₀)Alkenylen-, (C₅-C₄₀)Cycloalkylen-, Arylen- oder (C₇-C₄₀)Aralkylen-Rest, bevorzugt für einen (C₃₀-C₄₀)Alkylen-, (C₃₀-C₄₀)Alkenylen-, (C₃₀-C₄₀)Cycloalkylen-, Arylen-, oder (C₃₀-C₄₀)Aralkylen-Rest, wie beispielsweise den Rest zwischen den beiden Carbonsäuregruppen der Dimersäure. Besonders bevorzugt steht R³ für einen C₃₄-Rest.

[0016] R⁵ steht vorzugsweise für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, einen Hydroxy- oder einen Alkoxy-Polyoxyalkylenrest.

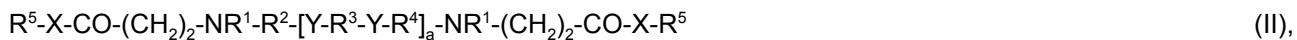
[0017] R⁶ steht vorzugsweise für einen (C₁-C₃₀)Alkyl- oder einen (C₃-C₂₂)Alkenyl-Rest, besonders bevorzugt einen (C₁₂-C₃₀)Alkyl- oder einen (C₁₂-C₂₂)Alkenyl-Rest und ganz besonders bevorzugt einen (C₁₂-C₂₀)Alkyl- oder einen (C₁₂-C₂₀)Alkenyl-Rest, wie beispielsweise einen C₁₇-Alkyl- oder einen C₁₇-Alkenyl-Rest.

[0018] R⁷ steht vorzugsweise für einen (C₁-C₁₈)Alkylen- oder einen Polyoxyalkylenrest und R⁸ für einen

(C₁-C₂₂)Alkyl-Rest. X steht vorzugsweise für gleiche oder verschiedene Reste O oder NH, und Y vorzugsweise für eine oder mehrere der Gruppen NHCO und CONH.

[0019] Die Indices a und b stehen unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 19, besonders bevorzugt von 2 bis 7, und sind vorzugsweise identisch.

[0020] Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung betreffen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit A = R⁵ und B = NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁵, woraus sich die allgemeine Formel (II) ergibt:

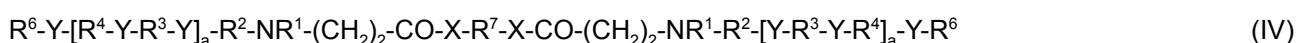


Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit A = R⁵ und B = Y-R⁶, woraus sich die allgemeine Formel (III) ergibt:



und Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit

A = R⁶-Y-[R⁴-Y-R³-Y]_a-R²-NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁷ und B = Y-R⁶, woraus sich die allgemeine Formel (IV) ergibt:



[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft neben den amidhaltigen Polymeren auch ein Verfahren zur Herstellung amidhaltiger Polymere der allgemeinen Formel (I)



sowie deren Salze mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren, wobei

A für R⁵ oder R⁶-Y-[R⁴-Y-R³-Y]_b-R²-NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁷ und

B für Y-R⁶ oder NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁵ steht, und wobei

R¹ für H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ und/oder CONH-R' mit R' = R⁸ oder -C₆H₃(CH₃)-NHCOO- R⁸ steht,

R², R³, R⁴ und R⁷ unabhängig voneinander für einen (C₁-C₄₀)Alkylen-, (C₃-C₄₀)Alkenylen-, (C₅-C₄₀)Cycloalkylen-, Arylen-, (C₇-C₄₀)Aralkylen- oder Polyoxyalkylen-Rest oder für einen Polyester-Rest stehen,

R⁵ für H, einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-, oder N,N'-Dialkylamino-Rest, einen Hydroxy-, (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-Rest, oder einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, (C₇-C₁₂)Aralkanol-gestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-gestarteten Polyester steht,

R⁶ für einen (C₁-C₃₀)Alkyl-, (C₃-C₂₂)Alkenyl-, Hydroxyalkyl-, (C₄-C₁₃)Cycloalkyl-, Aryl- oder (C₇-C₁₂)Aralkyl-Rest steht,

R⁸ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, oder (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-Rest, einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-Rest, einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, oder (C₇-C₁₂)Aralkanol-gestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₆-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-gestarteten Polyester steht,

X für gleiche oder verschiedene Reste O, NH oder NR⁹ steht,

R⁹ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, Hydroxyalkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-Rest steht,

Y für eine oder mehrere der folgenden Gruppen COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH steht und

a und b unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 19 stehen, worin,

(A) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VIII)



mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI) und (IX)



unter Bildung von Verbindungen mit R¹ = Wasserstoff zur Reaktion gebracht werden, wobei

auf 1 Mol NH_2 -Gruppen in den Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VIII) 0,8 bis 1,2 Mol $\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppen in den Verbindungen der Formeln (VI) und (IX) eingesetzt werden, und (B) für den Fall, dass R^1 ganz oder teilweise für $(\text{CH}_2)_2\text{-CO-X-R}^5$ und/oder $\text{CONH- R}'$ steht, die Verbindungen aus Schritt (A) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI) und (VII)



zur Reaktion gebracht werden, wobei

auf 1 Mol NR^1 -Gruppen in den Verbindungen aus Schritt (A) bis zu 1,2 Mol an Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) und/oder (VII) eingesetzt werden, und

(C) für den Fall, dass es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um Salze von Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren handelt, eine Umsetzung der Verbindungen aus Schritt (A) oder (B) mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren erfolgt.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform werden

(A) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (V)



mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



unter Bildung von Verbindungen mit R^1 = Wasserstoff zur Reaktion gebracht, wobei

auf 1 Mol NH_2 -Gruppen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (V) 0,8 bis 1,2 Mol $\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppen in den Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden, und

(B) für den Fall, dass R^1 ganz oder teilweise für $(\text{CH}_2)_2\text{-CO-X-R}^5$ und/oder $\text{CONH- R}'$ steht, die Verbindungen aus Schritt (A) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI) und (VII)



zur Reaktion gebracht werden, wobei

auf 1 Mol NR^1 -Gruppen in den Verbindungen aus Schritt (A) bis zu 1,2 Mol an Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) und/oder (VII) eingesetzt werden, und

(C) für den Fall, dass es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um Salze von Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren handelt, eine Umsetzung der Verbindungen aus Schritt (A) oder (B) mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren erfolgt.

[0023] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden

(A) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII)



mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) $\text{R}^5\text{-X-CO-CH=CH}_2$ (VI) unter Bildung von Verbindungen mit R^1 = Wasserstoff zur Reaktion gebracht, wobei

auf 1 Mol NH_2 -Gruppen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) 0,8 bis 1,2 Mol $\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppen in den Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden, und

(B) für den Fall, dass R^1 ganz oder teilweise für $(\text{CH}_2)_2\text{-CO-X-R}^5$ und/oder $\text{CONH- R}'$ steht, die Verbindungen aus Schritt (A) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI) und (VII)



zur Reaktion gebracht werden, wobei auf 1 Mol NR¹-Gruppen in den Verbindungen aus Schritt (A) bis zu 1,2 Mol an Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) und/oder (VII) eingesetzt werden, und

(C) für den Fall, dass es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um Salze von Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren handelt, eine Umsetzung der Verbindungen aus Schritt (A) oder (B) mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren erfolgt.

[0024] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden

(A) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII)



mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (IX)



unter Bildung von Verbindungen mit R¹ = Wasserstoff zur Reaktion gebracht, wobei auf 1 Mol NH₂-Gruppen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) 0,8 bis 1,2 Mol CH=CH₂-Gruppen in den Verbindungen der Formel (IX) eingesetzt werden, und

(B) für den Fall, dass R¹ ganz oder teilweise für (CH₂)₂-CO-X-R⁵ und/oder CONH-R' steht, die Verbindungen aus Schritt (A) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI) und (VII)



zur Reaktion gebracht werden, wobei

auf 1 Mol NR¹-Gruppen in den Verbindungen aus Schritt (A) bis zu 1,2 Mol an Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) und/oder (VII) eingesetzt werden, und

(C) für den Fall, dass es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um Salze von Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren handelt, eine Umsetzung der Verbindungen aus Schritt (A) oder (B) mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren erfolgt.

[0025] In den genannten bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die in Schritt (B) angegebene Menge der Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) anstatt in Schritt (B), bereits in Schritt (A) zusätzlich zu der in Schritt (A) angegebenen Menge der Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) eingesetzt werden.

[0026] Die Reaktion in Schritt (A) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 100 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 70 bis 90°C durchgeführt.

[0027] Die Reaktion in Schritt (B), wird im Falle der Umsetzung mit Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 100°C, besonders bevorzugt 60 bis 80°C und im Falle der Umsetzung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (VI) bei einer Temperatur von vorzugsweise 60 bis 100°C, besonders bevorzugt 70 bis 90°C durchgeführt.

[0028] Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren an konkreten Beispielen erläutert.

[0029] Verbindungen der Formel (II) mit R¹ = -H, -(CH₂)₂-CO-X-R⁵, -CONH-R' mit R' = R⁸ oder -C₆H₃(CH₃)-NH-COO-R⁸ lassen sich beispielsweise herstellen, indem eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (V):



wobei R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für einen (C₂-C₄₀)Alkylen-, (C₃-C₄₀)Alkenylen-, (C₅-C₄₀)Cycloalkylen, Arylen-, (C₇-C₄₀)Aralkylen- oder Polyoxyalkylen-Rest stehen,

Y für eine oder mehrere der folgenden Gruppen COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH steht, und

a für eine Zahl von 1 bis 19 steht,
mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (VI):



wobei R^5 für H, einen $(C_1-C_{22})Alkyl$ -, $Aryl$ -, $(C_7-C_{12})Aralkyl$ -, $(C_5-C_{12})Cycloalkyl$ -, $Hydroxyalkyl$ -, oder N,N' -Dialkylaminorest, einen $Hydroxy$ -, $(C_1-C_{22})Alkoxy$ -, $(C_5-C_{12})Cycloalkoxy$ -, oder $(C_7-C_{12})Aralkoxypolyoxyalkylenrest$, wobei es sich bei dem Oxyalkylenrest um Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, einschließlich deren Mischungen, handelt und Teile des Oxyalkylenrestes durch Styroloid substituiert sein können oder einen $(C_1-C_{22})Alkanol$ -, $(C_5-C_{12})Cycloalkanol$ -, $(C_7-C_{12})Aralkanolgestarteten$ oder einen $(C_1-C_{22})Alkoxy$ -, $(C_5-C_{12})Cycloalkoxy$ -, oder $(C_7-C_{12})Aralkoxypolyoxyalkylenresten$ Polyester auf Basis von z.B. $(C_1-C_{18})Hydroxycarbonsäuren$ oder Lactonen wie z.B. β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder $(C_1-C_6)Alkylsubstituiertem$ ϵ -Caprolacton, einschließlich Mischungen davon, steht,

X für O, NH oder NR^9 steht, und

R^9 für $(C_1-C_{22})Alkyl$ -, $Aryl$ -, $(C_7-C_{12})Aralkyl$ -, $Hydroxyalkyl$ -, $(C_5-C_{12})Cycloalkylrest$ steht, umgesetzt werden und anschließend das Produkt gegebenenfalls mit Verbindungen der allgemeinen Formel (VII):



wobei R' für R^8 oder $-C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$ steht und

R^8 für einen $(C_1-C_{22})Alkyl$ -, $Aryl$ -, $(C_7-C_{12})Aralkyl$ -, oder $(C_5-C_{12})Cycloalkylrest$, einen $(C_1-C_{22})Alkoxy$ -, $(C_5-C_{12})Cycloalkoxy$ -, oder $(C_7-C_{12})Aralkoxypolyoxyalkylenrest$, wobei es sich bei dem Oxyalkylenrest um Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, einschließlich deren Mischungen, handelt und Teile des Oxyalkylenrestes gegebenenfalls durch Styroloid substituiert sind, einen $(C_1-C_{22})Alkanol$ -, $(C_5-C_{12})Cycloalkanol$ -, oder $(C_7-C_{12})Aralkanolgestarteten$ oder einen $(C_1-C_{22})Alkoxy$ -, $(C_6-C_{12})Cycloalkoxy$ -, oder $(C_7-C_{12})Aralkoxypolyoxyalkylenresten$ Polyester auf Basis von z.B. $(C_1-C_{18})Hydroxycarbonsäuren$ oder Lactonen wie z.B. β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder $(C_1-C_6)Alkylsubstituiertem$ ϵ -Caprolacton, einschließlich Mischungen davon, steht, umgesetzt wird.

[0030] Die erfindungsgemäßen Zwischenverbindungen (V) sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man Polycarbonsäuren, bevorzugt Dicarbonsäuren, und/oder Dicarbonsäureanhydride mit Diaminen umsetzt, wobei das Verhältnis Diamin zu Polycarbonsäure 2 zu 1 bis 20 zu 19, besonders bevorzugt 3 zu 2 bis 8 zu 7 beträgt.

[0031] Bei den Diaminen handelt es sich vorzugsweise um aliphatische und araliphatische primäre Diamine, wie z. B. Ethylendiamin, Neopentandiamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin, 1,6-Hexamethylendiamin (auch als Lösung in Wasser), 1,8-Octamethylendiamin, 1,12-Dodecamethylendiamin, Cyclohexyldiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Iso-phorondiamin, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,11-Dioxatetradecan-1,14-diamin, 4,7,10-Trioxadecan-1,13-diamin, Polyoxyalkylen diamine, welche Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Gruppen, statistisch oder blockweise angeordnet, enthalten, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 148 bis 4000 g/mol besitzen und beispielsweise als Jeffamine® D und Jeffamine® ED von Huntsman erhältlich sind, Polytetrahydrofuran diamine sowie para- und meta-Xylylendiamin. Bevorzugt werden 1,6-Hexamethylendiamin, 1,8-Octamethylendiamin und meta-Xylylendiamin eingesetzt. Ebenfalls können Amine vom Typus $H_2N-R-NR-R-NH_2$ verwendet werden, wobei R unabhängig für $(C_1-C_{18})Alkyl$ oder $(C_1-C_4)Alkoxy$ steht. Ein Beispiel hierfür ist N,N' -Bis-(3-aminopropyl)methylamin. Es können aber auch Dihydrazide wie z.B. Oxalsäuredihydrazid, Bernsteinsäuredihydrazid oder Adipinsäuredihydrazid eingesetzt werden. Der Einsatz von Mischungen der Diamine, auch mit den Dihydraziden, ist ebenfalls möglich. Die Diamine können auch als Carbonatverbindungen eingesetzt werden, die bei der Kondensationsreaktion mit den Polycarbonsäuren unter Wasserabscheidung und CO_2 -Abspaltung zu den erfindungsgemäß bevorzugten Amidgruppierungen reagieren.

[0032] Bei den Polycarbonsäuren handelt es sich vorzugsweise um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische, lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Dicarbonsäuren mit wenigstens 2, besonders bevorzugt 3 bis 40 C-Atomen. Beispiele solcher Polycarbonsäuren sind Adipinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Undecandisäure, 1,11-Undecandisäure, Dodecandisäure, Hexadecandisäure, Dokosandisäure Maleinsäure, Fumarsäure, Terephthalsäure oder Isophthalsäure, alleine oder in Mischungen eingesetzt. Säureanhydride wie Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid, welche gegebenenfalls mit Alkyl- oder Alkylengruppen modifiziert sind wie z.B. Dodecenybernsteinsäureanhydrid, sind ebenfalls in der Erfindung eingeschlossen. Polymere Polycarbonsäuren wie z.B. die Dicarbonsäure des Polybutadiens können

ebenso verwendet werden wie hydroxyfunktionelle Polycarbonsäuren wie z.B. Weinsäure, Zitronensäure und Hydroxyphthalsäure. Oxydicarbonsäuren wie 3,6,9-Trioxypentadecansäure und Polyglykoldisäure sind ebenfalls mit eingeschlossen. Dimerisierte Fettsäuren, dem Fachmann als Dimersäuren bekannt, mit einer Kohlenstofflänge von 36 C-Atomen sind ganz besonders bevorzugt. Diese Dimersäuren können sowohl einen geringen Monomergehalt (üblicherweise < 8 Gewichtsprozent), als auch einen Anteil von nicht mehr als 25 Gewichtsprozent an Trimersäure aufweisen.

[0033] Die Polycarbonsäuren können teilweise durch Diisocyanate und die Diamine teilweise durch Diole ersetzt werden, wobei dann Ester-, Urethan- und/oder Harnstoffgruppen neben den bevorzugten Amidgruppierungen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (V) vorliegen können.

[0034] Bei den Diolen handelt es sich, alleine oder in Mischungen, vorzugsweise um Polyoxyalkyldiole, Polyoxyalkenyldiole, die gegebenenfalls mit (C₁-C₄)Alkyl- und/oder Alkoxygruppen modifiziert sind, um Polyesterdiole, gemischte Polyesterpolyoxyalkyldiole, Polylactondiole, gemischte Polyoxyalkylenpolylactondiole, Polycarbonatdiole, Polyolefindiole, Polyacrylatdiole, alkoxylierte Bisphenol A Diole, um Diole vom Typ α - ω -Dihydroxyalkylensiloxane als auch deren alkoxylierte Verbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 250 bis 5000 g/mol.

[0035] Als Diisocyanate können vorzugsweise aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diisocyanate, oder deren Mischungen eingesetzt werden. Beispiele solcher Diisocyanate sind 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,10-Decamethylendiisocyanat, 1,4,-Cyclohexyldiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat und deren Mischungen, p- und m-Xylyldiisocyanat, 1,5-Naphthyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4-4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Bisphenyldiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-Diisocyanatodiphenylmethan, die Isomerenmischungen 2,4'- und 4-4'-Diisocyanatodiphenylmethan und C₃₆-Dimerdiisocyanat.

[0036] Verbindungen der allgemeinen Formel (V) werden unter Bedingungen hergestellt, wie sie dem Fachmann bekannt sind. Die Reaktionstemperatur bei der Kondensationsreaktion der Dicarbonsäuren mit Diaminen oder Diolen liegt bevorzugt bei 100 bis 250°C, besonders bevorzugt bei 140 bis 200°C. Das Verhältnis von Diamin und Polycarbonsäure wird so gewählt, dass auf n Äquivalente Polycarbonsäure (n + 1) Äquivalente Diamin verwendet werden, so dass das Kondensationsprodukt eine Aminzahl von bevorzugt 5 bis 180 und besonders bevorzugt von 15 bis 100, bezogen auf 100% aktive Substanz, aufweist.

[0037] Als Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) finden vorzugsweise, wenn X für O steht, Acrylsäure sowie deren Salze, wie beispielsweise Natriumacrylat, Kaliumacrylat oder Ammoniumacrylat, und Acrylsäure-alkylester von geradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen wie beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Octylacrylat, iso-Octylacrylat, 3,5,5-Trimethylhexylacrylat, Octyldecylacrylat, Isodecylacrylat, Laurylacrylat, Tridecylacrylat, C16/C18 Alkylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, Cyclohexylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, 2-Norbornylacrylat, Isobornylacrylat, Dicyclopentadienylacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat und Benzylacrylat Verwendung. Ebenfalls umfasst sind Acrylsäurearylester wie beispielsweise Phenylacrylat oder 2-Phenoxyethylacrylat. Der Einsatz von Acrylsäurehydroxyalkylester geradkettiger, verzweigter oder cycloaliphatischer Diole mit 2 bis 36 C-Atomen, wie beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat ist ebenfalls möglich, wie auch die Verwendung von Caprolacton- und/oder Valerolactonmodifizierten Hydroxyalkylacrylaten mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 220 bis 1200, wobei die Hydroxyacrylate bevorzugt von geradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 8 C-Atomen abgeleitet sind. Polyoxyalkylenacrylate, wie Polyoxyethylenacrylate, Polyoxypropylenacrylate, oder Polyoxybutylenacrylate, gemischte Polyoxyethylen-Polyoxypropylenacrylate oder Mischungen von Polyoxyethylenacrylaten und Polyoxypropylenacrylaten mit höherhomologen Oxyalkylenacrylaten oder mit Styroloxid mit 5 bis 100 C-Atomen finden sowohl OH-funktionell als auch alkyl-, allyl oder aralkylverkappt mit 1 bis 22 C-Atomen wie z.B. Methoxy-, Ethoxy, Lauroxy- oder Stearoxy-Polyoxyethylenacrylat, Octoxy-, Stearoxy- oder Allyloxy-Polyoxyethylen-Polyoxypropylenacrylat oder Nonylphenoxypolyoxyalkylenacrylat Verwendung. Aminoalkylacrylate wie beispielsweise N,N-Dimethylaminooethylacrylat oder N,N'-Dimethylaminopropylacrylat können ebenfalls verwendet werden.

[0038] Für den Fall, dass in den Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) X für NH steht, können außer Acrylamid auch substituierte Acrylamide wie z.B. Acrylsäure-tert.-butylamid, Acrylsäureisopropylamid, N-Methylolacrylsäureamid, N-Butoxymethylacrylsäureamid, N-Isobutoxymethylacrylsäureamid, N,N'-Dimethylaminopropylacrylsäureamid, Acrylsäurephenylamid und 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (AMPS) so-

wie dessen Salze Verwendung finden. Steht X für NR, so kommt beispielsweise N,N'-Acrylsäuredimethylamid zum Einsatz. Mischungen der einzelnen Acrylsäureester untereinander und zusammen mit den Acrylsäureamiden sind ebenfalls erfindungsgemäß.

[0039] Als Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) kommen vorzugsweise folgende Monoisocyanate in Betracht: Methylisocyanat, Ethylisocyanat, Propylisocyanat, n-Butylisocyanat, tert.-Butylisocyanat, Isobutylisocyanat, Pentylisocyanat, Neopentylisocyanat, 2-Ethyl-hexylisocyanat, Octylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Phenylisocyanat, Toloylisocyanat, 1-Naphthylisocyanat, 2-Naphthylisocyanat, Stearylisocyanat sowie die aus der US 6,420,466 bekannten isocyanathaltigen Monoaddukte der allgemeinen Formel $OCN-C_6H_3(CH_3)-NH-COO-R^8$, wobei R^8 vorzugsweise für einen (C_1-C_{22}) Alkyl-, Aryl-, (C_7-C_{12}) Aralkyl-, oder (C_5-C_{12}) Cycloalkylrest, einen (C_1-C_{22}) Alkoxy-, (C_5-C_{12}) Cycloalkoxy- oder (C_7-C_{12}) Aralkoxypolyoxyalkylen-Rest, wobei es sich bei dem Oxyalkylen-Rest um Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, einschließlich deren Mischungen, handelt und Teile des Oxyalkylen-Restes durch Styroloid substituiert sein können oder einen (C_1-C_{22}) Alkanol-, (C_5-C_{12}) Cycloalkanol-, (C_7-C_{12}) Aralkanolgestarteten oder einen (C_1-C_{22}) Alkoxy-, (C_5-C_{12}) Cycloalkoxy-, oder (C_7-C_{12}) Aralkoxypolyoxyalkylen-Resten Polyester auf Basis von z.B. (C_1-C_{18}) Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen wie z.B. β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder (C_1-C_6) Alkylsubstituiertem ϵ -Caprolacton, einschließlich deren Mischungen steht. Die einzelnen Monoisocyanate können auch in Mischungen eingesetzt werden.

[0040] Die Additionsreaktion zwischen den Verbindungen der allgemeinen Formel (V) und (VI) wird bevorzugt bei einer Reaktionstemperatur von 60 bis 100°C, besonders bevorzugt 70 bis 90°C durchgeführt. Dabei wird das Verhältnis zwischen (V) und (VI) so gewählt, dass auf 1 mol Verbindung (V) wenn in Verbindung (II) R^1 für H steht, bevorzugt 1,8 mol bis 2,2 mol, besonders bevorzugt 1,9 mol bis 2,1 mol, und ganz besonders bevorzugt 2 mol der Verbindung der allgemeinen Formel (VI) und für den Fall, dass in Verbindung (II) R^1 für $-(CH_2)_2-CO-X-R^5$ steht, bevorzugt 3,8 mol bis 4,2 mol, besonders bevorzugt 3,9 mol bis 4,1 mol, und ganz besonders bevorzugt 4 mol Verbindung (VI) eingesetzt wird. Für den Fall, dass in Verbindung (II) $R^1 = -(CH_2)_2-CO-X-R^5$ ist, können die Acrylsäureester und -amide einzeln oder in Mischungen gleichzeitig oder sukzessive zu Verbindung (V) gegeben werden. Die Reaktion kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösemitteln durchgeführt werden. Als Lösemittel geeignet sind alle aliphatischen, aromatischen, protischen und aprotischen Lösemittel wie beispielsweise Methoxypropylacetat, Cyclohexan, Toluol, Xylol, höhersiedende Alkylbenzole oder Isoparaffine, N-Methylpyrrolidon oder N-Ethylpyrrolidon, aber auch Alkohole wie Ethanol, Propanol, i-Butanol oder Glykole wie beispielsweise Butylglykol. Auch Mischungen von Lösemitteln lassen sich verwenden.

[0041] Für den Fall, dass in der Verbindung der allgemeinen Formel (II) R^1 für CONH-R' steht, wobei R' für R^8 oder $C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$ steht, wird bei einer Reaktionstemperatur von 50 bis 100°C, besonders bevorzugt von 60 bis 80°C zu 1 mol des Addukts aus Verbindung (V) und (VI) vorzugsweise 1,8 mol bis 2,2 mol, besonders bevorzugt 1,9 mol bis 2,1 mol, ganz besonders bevorzugt 2 mol der Verbindung der allgemeinen Formel (VII) gegeben. Die Monoisocyanate können gleich oder unterschiedlich sein. Diese Reaktion kann mit oder ohne Katalysator durchgeführt werden. Als Katalysatoren sind sowohl zinnorganische Verbindungen wie beispielsweise Dibutylzinnlaurat (DBTL) als auch tertiäre Amine wie beispielsweise Diazobicyclo[2.2.2]octan (DABCO) geeignet. Die Reaktion kann mit oder ohne Lösemittel durchgeführt werden. Als Lösemittel sind alle aliphatischen, aromatischen und aprotischen Lösemittel wie beispielsweise Methoxypropylacetat, Cyclohexan, Toluol, Xylol, höhersiedende Alkylbenzole oder Isoparaffine, N-Methylpyrrolidon oder N-Ethylpyrrolidon geeignet. Auch Mischungen von Lösemitteln lassen sich verwenden.

[0042] Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin R^1 für H, $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ oder CONH-R' steht und R' für R^8 oder $C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$ steht, lassen sich beispielsweise herstellen, indem eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII):



wobei R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen (C_2-C_{40}) Alkylen-, (C_3-C_{40}) Alkenylen-, (C_5-C_{40}) Cycloalkylen, Arylen-, (C_7-C_{40}) Aralkylen- oder Polyoxyalkylen-Rest sein kann, wobei es sich bei dem Oxyalkylen-Rest um Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, einschließlich deren Mischungen, handelt und Teile des Oxyalkylen-Restes durch Styroloid substituiert sein können, oder einen Polyester-Rest auf Basis von z.B. (C_1-C_{18}) Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen wie z.B. β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder (C_1-C_6) Alkylsubstituiertem ϵ -Caprolacton, einschließlich Mischungen davon, steht,

Y für eine oder mehrere der folgenden Gruppen COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH steht, und

a für eine Zahl von 1 bis 19 steht, und

R⁶ für einen (C₁-C₃₀)Alkyl-, (C₃-C₂₂)Alkenyl-, Hydroxyalkyl-, (C₄-C₁₃)Cycloalkyl-, Aryl- oder (C₇-C₁₂)Aralkyl-Rest steht,

mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (VI):



wobei R⁵ für H, einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-, oder N,N'-Dialkylamino-Rest, einen Hydroxy-, (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxypolyoxyalkylen-Rest, wobei es sich bei dem Oxyalkylenrest um Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, einschließlich deren Mischungen, handelt und Teile des Oxyalkylen-Restes durch Styroloid substituiert sein können oder einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, (C₇-C₁₂)Aralkanolgestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxypolyoxyalkylenstarteten Polyester auf Basis von z.B. (C₁-C₁₈)Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen wie z.B. β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder (C₁-C₆)Alkylsubstituiertem ϵ -Caprolacton, einschließlich Mischungen davon, steht,

X für O, NH oder NR⁹ steht, und

R⁹ für (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, Hydroxyalkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-Rest steht, umgesetzt werden und anschließend das Produkt gegebenenfalls mit Verbindungen der allgemeinen Formel (VII):



wobei R' für R⁸ oder -C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸ steht und

R⁸ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, oder (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-Rest, einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxypolyoxyalkylen-Rest, wobei es sich bei dem Oxyalkylen-Rest um Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, einschließlich deren Mischungen, handelt und Teile des Oxyalkylen-Restes gegebenenfalls durch Styroloid substituiert sind, einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, oder (C₇-C₁₂)Aralkanolgestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₆-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxypolyoxyalkylenstarteten Polyester auf Basis von z.B. (C₁-C₁₈)Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen wie z.B. β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder (C₁-C₆)Alkylsubstituiertem ϵ -Caprolacton, einschließlich Mischungen davon, steht, umgesetzt wird.

[0043] Die erfindungsgemäßen Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel (VIII) werden unter Bedingungen hergestellt, wie sie dem Fachmann bekannt sind und sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man eine Mischung aus Mono- und Polycarbonsäuren, bevorzugt Dicarbonsäuren, und/oder Dicarbonsäureanhydriden, mit Diaminen, vorzugsweise bei Temperaturen von 100 bis 250°C, besonders bevorzugt 140 bis 200°C unter Wasserabscheidung umgesetzt. Bevorzugt lassen sich Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) dadurch herstellen, dass zuerst die Dicarbonsäure und/oder das Dicarbonsäureanhydrid mit dem Diamin bei Temperaturen von 100 bis 250°C, besonders bevorzugt 140 bis 200°C unter Wasserabscheidung zum Kondensationsprodukt der allgemeinen Formel (V) mit einer Aminzahl von bevorzugt 5 bis 180 und besonders bevorzugt von 15 bis 100, bezogen auf 100% aktive Substanz, umgesetzt wird und anschließend bei Temperaturen von 100 bis 250°C, besonders bevorzugt 140 bis 200°C, Verbindung (V) mit der Monocarbonsäure unter Wasserabscheidung zu Verbindung (VIII) umgesetzt wird, wobei dieses Kondensationsprodukt eine Aminzahl von bevorzugt 3 bis 80 und besonders bevorzugt von 8 bis 50, bezogen auf 100% aktive Substanz, aufweist. Das Verhältnis Diamin zu Polycarbonsäure zu Monocarbonsäure beträgt 3 zu 2 zu 1 bis 20 zu 19 zu 1, besonders bevorzugt 3 zu 2 zu 1 bis 8 zu 7 zu 1.

[0044] Die Mono-, bzw. Polycarbonsäuren können teilweise durch Mono-, bzw. Diisocyanate und die Diamine teilweise durch Diole ersetzt werden, wobei dann Ester-, Urethan- und/oder Harnstoffgruppen neben den bevorzugten Amidgruppierungen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) vorliegen können.

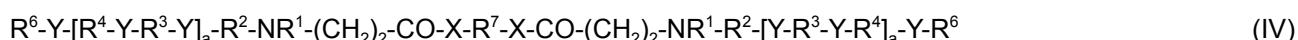
[0045] Bei den Monocarbonsäuren handelt es sich um gesättigte, einfach bis mehrfach ungesättigte, lineare und verzweigte aliphatische Carbonsäuren wie z.B. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Petroselinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Erucasäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure, Clupanodonsäure, Ricinensäure, α -Elaostearinsäure, α -Parinarsäure, Kokosölfettsäure, Palmkernölfettsäure, Kokos/Palmkernölfettsäure, Palmölölfettsäure, Cot-

tonölfettsäure, Erdnussölfettsäure, Sojaölfettsäure, Sonnenblumenölfettsäure, Rapsölfettsäure und Talgfettsäure. Ebenso finden Ketocarbonsäuren wie beispielsweise Licansäure, als auch aromatische Monocarbonsäuren wie beispielsweise Benzoësäure Verwendung. Als Vertreter der Hydroxycarbonsäuren seien zum Beispiel Glykolsäure, 5-Hydroxyvaleriansäure, 6-Hydroxycapronsäure, Ricinolfettsäure, 12-Hydroxystearinsäure, 12-Hydroxydodecansäure, 5-Hydroxydodecansäure, 5-Hydroxydecansäure oder 4-Hydroxydecansäure genannt. Auch Mischungen der Monocarbonsäuren können eingesetzt werden.

[0046] Die Additionsreaktion zwischen den Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIII) und (VI) wird vorzugsweise bei einer Reaktionstemperatur von 60 bis 100°C, besonders bevorzugt von 70 bis 90°C durchgeführt. Dabei wird das Verhältnis zwischen den Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIII) und (VI) vorzugsweise so gewählt, dass auf 1 mol Verbindung der allgemeinen Formel (VIII), wenn in dieser R¹ für H steht, 0,8 mol bis 1,2 mol, besonders bevorzugt 0,9 mol bis 1,1 mol, und ganz besonders bevorzugt 1 mol Verbindung der allgemeinen Formel (VI) und für den Fall, dass in der Verbindung der allgemeinen Formel (III) R¹ für (CH₂)₂-CO-X-R⁵ steht, vorzugsweise 1,8 mol bis 2,2 mol, besonders bevorzugt 1,9 mol bis 2,1 mol, und ganz besonders bevorzugt 2 mol Verbindung (VI) eingesetzt wird. Für den Fall, dass in Verbindung (III) R¹ für (CH₂)₂-CO-X-R⁵ steht, können die Acrylsäureester und- amide einzeln oder in Mischungen gleichzeitig oder sukzessive zur Verbindung der allgemeinen Formel (VIII) gegeben werden. Die Reaktion kann mit oder ohne Lösemittel durchgeführt werden. Als Lösemittel geeignet sind alle aliphatischen, aromatischen, protischen und aprotischen Lösemittel wie beispielsweise Methoxypropylacetat, Cyclohexan, Toluol, Xylol, höhersiedende Alkylbenzole oder Isoparaffine. N-Methylpyrrolidon oder N-Ethylpyrrolidon, aber auch Alkohole wie Ethanol, Propanol, i-Butanol oder Glykole wie zum Beispiel Butylglykol sind ebenfalls geeignet. Auch Mischungen von Lösemitteln lassen sich verwenden.

[0047] Für den Fall, dass in den Verbindungen der Formel (III) R¹ für CONH-R' mit R' = R⁸ oder C₆H₃(CH₃)-NH-COO-R⁸ steht, wird vorzugsweise bei einer Reaktionstemperatur von vorzugsweise 50 bis 100°C, besonders bevorzugt 60 bis 80°C auf 1 mol des Adduktes aus den Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIII) und (VI) vorzugsweise 0,8 mol bis 1,2 mol, besonders bevorzugt 0,9 mol bis 1,1 mol, und ganz besonders bevorzugt 1 mol der Verbindung der allgemeinen Formel (VII) gegeben. Die Monoisocyanate können gleich oder unterschiedlich sein. Die Reaktion kann mit oder ohne Katalysator durchgeführt werden. Als Katalysatoren sind sowohl zinnorganische Verbindungen wie beispielsweise DBTL als auch tertiäre Amine wie zum Beispiel DABCO geeignet. Diese Reaktion kann mit oder ohne Lösemittel durchgeführt werden. Als Lösemittel geeignet sind alle aliphatischen, aromatischen und aprotischen Lösemittel wie beispielsweise Methoxypropylacetat, Cyclohexan, Toluol, Xylol, höhersiedende Alkylbenzole oder Isoparaffine, N-Methylpyrrolidon oder N-Ethylpyrrolidon. Auch Mischungen von Lösemitteln lassen sich verwenden.

[0048] Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



mit R¹ = -H, -(CH₂)₂-CO-X-R⁵, -CONH-R' mit R' = R⁵ oder -C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸
lassen sich beispielsweise herstellen, indem eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII):



wobei R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für einen (C₂-C₄₀)Alkylen-, (C₃-C₄₀)Alkenylen-, (C₅-C₄₀)Cycloalkylen, Arylen-, (C₇-C₄₀)Aralkylen- oder Polyoxyalkylen-Rest sein kann, wobei es sich bei dem Oxyalkylen-Rest um Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, einschließlich deren Mischungen, handelt und Teile des Oxyalkylen-Restes durch Styrooxid substituiert sein können, oder einen Polyester-Rest auf Basis von z.B. (C₁-C₁₈)Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen wie z.B. β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder (C₁-C₆)Alkylsubstituiertem ϵ -Caprolacton, einschließlich Mischungen davon, steht,

Y für eine oder mehrere der folgenden Gruppen COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH steht, und

a für eine Zahl von 1 bis 19 steht, und

R⁶ für einen (C₁-C₃₀)Alkyl-, (C₃-C₂₂)Alkenyl-, Hydroxyalkyl-, (C₄-C₁₃)Cycloalkyl-, Aryl- oder (C₇-C₁₂)Aralkylrest steht,

mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (IX):



wobei R⁷ für einen (C₁-C₁₈)Alkylen-, (C₃-C₁₈)Alkenylen-, (C₅-C₁₂)Cycloalkylen-, Arylen-, (C₇-C₁₅)Aralkylen- oder

Polyoxyalkylen-Rest, wobei es sich bei dem Oxyalkylen-Rest um Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, einschließlich deren Mischungen, handelt und Teile des Oxyalkylen-Restes durch Styroloid substituiert sein können, oder einen Polyester-Rest auf Basis von z.B. (C₁-C₁₈)Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen wie z.B. β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder (C₁-C₆)Alkylsubstituiertem ϵ -Caprolacton, einschließlich Mischungen davon, steht

X für O, NH oder NR⁹ steht, und

R⁹ für (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, Hydroxyalkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkylrest steht, umgesetzt werden und anschließend das Produkt gegebenenfalls

(a) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (VI):



wobei R⁵ für H, einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-, oder N,N'-Dialkylamino-Rest, einen Hydroxy-, (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxypolyoxyalkylen-Rest, wobei es sich bei dem Oxyalkylen-Rest um Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, einschließlich deren Mischungen, handelt und Teile des Oxyalkylenrestes durch Styroloid substituiert sein können oder einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, (C₇-C₁₂)Aralkanolgestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxypolyoxyalkylengestarteten Polyester auf Basis von z.B. (C₁-C₁₈)Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen wie z.B. β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder (C₁-C₆)Alkylsubstituiertem ϵ -Caprolacton, einschließlich Mischungen davon, steht,

X für O, NH oder NR⁹ steht, und

R⁹ für (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, Hydroxyalkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-Rest steht, und/oder

(b) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (VII):



wobei R' für R⁸ oder -C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸ steht und

R⁸ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, oder (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-Rest, einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxypolyoxyalkylen-Rest, wobei es sich bei dem Oxyalkylen-Rest um Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, einschließlich deren Mischungen, handelt und Teile des Oxyalkylenrestes gegebenenfalls durch Styroloid substituiert sind, einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, oder (C₇-C₁₂)Aralkanolgestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxypolyoxyalkylengestarteten Polyester auf Basis von z.B. (C₁-C₁₈)Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen wie z.B. β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton oder (C₁-C₆)Alkylsubstituiertem ϵ -Caprolacton, einschließlich Mischungen davon, steht, umgesetzt wird.

[0049] Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (IX) handelt es sich, wenn X für O steht, vorzugsweise um Diacrylate geradkettiger, verzweigter oder cycloaliphatischer Diole mit 2 bis 36 C-Atomen, wie beispielsweise Ethandioldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,4- Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,10-Decandioldiacrylat oder 2,2-Dimethyl-1,3-propandioldiacrylat. Oligo- und Polyoxyalkylendiacylate mit 10 bis 100 C-Atomen wie beispielsweise Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Polyoxyethylendiacylat, Polyoxypropylenendiacylat, Polyoxybutylenendiacylat, Polyoxyethylen-Polyoxybutylenendiacylat, Polyoxypropylen-Polyoxybutylenendiacylat, Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Polyoxyethylenendiacylat sind ebenso eingeschlossen wie Urethandiacylat, Bisphenol A Epoxid Diacrylat, ethoxyliertes und/oder propoxyliertes Bisphenol A Diacrylat mit 1 bis 15 Alkoxygruppen, ethoxyliertes oder propoxyliertes 2,2-Dimethyl-1,3-propandioldiacrylat. Polyesterdiacylate wie beispielsweise Polylactondiacylate auf Basis Caprolacton und/oder Valerolacton und gemischte Polyether-Polyesterdiacylate sind ebenfalls als Verbindungen der allgemeinen Formel (IX) einsetzbar.

[0050] Für den Fall, dass X für NH steht, finden vorzugsweise Bisacrylsäureamide wie beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylsäureamid oder N,N'-(1,2-Dihydroxyethylen)bisacrylsäureamid Verwendung. Die Diacrylate lassen sich auch in Mischungen untereinander oder zusammen mit den Bisacrylsäureamiden einsetzen, ebenso können geringe Mengen an Triacrylaten wie zum Beispiel Trimethylolpropantriacrylat oder alkoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat verwendet werden.

[0051] Die Additionsreaktion zwischen den Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) und (IX) wird vorzugsweise bei einer Reaktionstemperatur von 60 bis 100°C, besonders bevorzugt von 70 bis 90°C durchgeführt. Dabei wird das Verhältnis zwischen den Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIII) und (IX) vorzugsweise so gewählt, dass auf 1 mol der Verbindung der allgemeinen Formel (IX), wenn in dieser R¹ für H steht,

vorzugsweise 1,8 mol bis 2,2 mol, besonders bevorzugt 1,9 mol bis 2,1 mol, und ganz besonders bevorzugt 2 mol Verbindung (VIII) eingesetzt wird. Wenn in der Verbindung der allgemeinen Formel (IV) R¹ für (CH₂)₂-CO-X-R⁵ steht, wird vorzugsweise auf 1 mol des Adduktes aus den Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIII) und (IX) bei einer Reaktionstemperatur von vorzugsweise 60 bis 100 °C, besonders bevorzugt 70 bis 90 °C, vorzugsweise 1,8 mol bis 2,2 mol, besonders bevorzugt 1,9 mol bis 2,1 mol, und ganz besonders bevorzugt 2 mol Verbindung (VI) eingesetzt. Die Reaktion kann mit oder ohne Lösemittel durchgeführt werden. Als Lösemittel geeignet sind alle aliphatischen, aromatischen, protischen und aprotischen Lösemittel wie beispielsweise Methoxypropylacetat, Cyclohexan, Toluol, Xylol, höhersiedende Aromaten oder Isoparaffine. N-Methylpyrrolidon oder N-Ethylpyrrolidon, aber auch Alkohole wie Ethanol, Propanol, i-Butanol oder Glykole wie beispielsweise Butylglykol sind ebenfalls geeignet. Auch Mischungen von Lösemitteln lassen sich verwenden.

[0052] Für den Fall, dass in den Verbindung der allgemeinen Formel (IV) R¹ für CONH-R' mit R' = R⁸ oder -C₆H₃(CH₃)-NHCOO-R⁸ steht, wird bei einer Reaktionstemperatur von vorzugsweise 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt von 60 bis 80 °C auf vorzugsweise 1 mol des Adduktes aus den Verbindung der allgemeinen Formeln (VIII) und (IX) vorzugsweise 1,8 mol bis 2,2 mol, besonders bevorzugt 1,9 mol bis 2,1 mol, und ganz besonders bevorzugt 2 mol der Verbindung der allgemeinen Formel (VII) gegeben. Die Monoisocyanate können gleich oder unterschiedlich sein. Diese Reaktion kann mit oder ohne Katalysator durchgeführt werden. Als Katalysatoren sind sowohl zinnorganische Verbindungen wie beispielsweise DBTL als auch tertiäre Amine wie zum Beispiel DABCO geeignet. Diese Reaktion kann mit oder ohne Lösemittel durchgeführt werden. Als Lösemittel geeignet sind alle aliphatischen, aromatischen und aprotischen Lösemittel wie beispielsweise Methoxypropylacetat, Cyclohexan, Toluol, Xylol, höhersiedende Alkylbenzole oder Isoparaffine, N-Methylpyrrolidon oder N-Ethylpyrrolidon. Auch Mischungen von Lösemitteln lassen sich verwenden.

[0053] Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfundungsgemäßen amidhaltigen Polymere beziehungsweise der durch das erfundungsgemäße Verfahren erhaltenen amidhaltigen Polymere als Rheologiesteuерungsadditive, insbesondere in lösungsmittelhaltigen und lösungsmittelfreien Lacken auf der Basis von Bindemitteln wie z.B. Polyurethanen (1K und 2K), Polyacrylaten, Polyester-, Alkyd- und Epoxidharzen, PVC-Plastisolen und -Organosolen, Beschichtungen auf Epoxidbasis und ungesättigten Polyesterharzen. Unter Lacken können auch Nagellacke verstanden werden, wie sie beispielsweise in der Patentschrift US 6,156,325 beschrieben sind.

[0054] Die Einsatzmenge der erfundungsgemäßen amidhaltigen Polymere beträgt üblicherweise 0,05 bis 5,0 Gew.-% Wirksubstanz, bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-% Wirksubstanz und besonders bevorzugt 0,2 bis 2,0 Gew.-% Wirksubstanz, bezogen auf das Gewicht der Gesamtformulierung.

[0055] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind gehärtete und ungehärtete Polymer-Zusammensetzungen enthaltend ein oder mehrere der erfundungsgemäßen amidhaltigen Polymere beziehungsweise der durch das erfundungsgemäße Verfahren erhaltenen amidhaltigen Polymere.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1:

[0056] In einem 1-Liter 3-Halskolben mit Rührer, Wasserabscheider und Thermometer werden nacheinander 226,4 g (0,4 mol) Dimersäure Pripol™ 1006 (Dimerisierte Fettsäure, hydriert, Unigema), 69,6 g (0,6 mol) Hexamethylendiamin und 127g Shellsol A (hochsiedender aromatischer Kohlenwasserstoff, Shell Chemicals) eingewogen und langsam auf 170 °C erhitzt. Das bei der Reaktion langsam freiwerdende Wasser wird azeotrop über den Wasserabscheider abgetrennt. Das Kondensationsprodukt besitzt eine Aminzahl von ca. 54. Danach wird die Reaktionsmischung auf 50 °C abgekühlt.

Beispiel 2:

[0057] In einem 1-Liter 3-Halskolben mit Rührer, Wasserabscheider und Thermometer werden nacheinander 226,4g (0,4 mol) Dimersäure Pripol™ 1006 (Unigema), 55,7g (0,48 mol) Hexamethylendiamin und 121g Shellsol D40 (dearomatisierter Kohlenwasserstoff, Shell Chemicals) eingewogen und langsam auf 170 °C erhitzt. Das bei der Reaktion langsam freiwerdende Wasser wird azeotrop über den Wasserabscheider abgetrennt. Das Kondensationsprodukt besitzt eine Aminzahl von ca. 23. Danach wird die Reaktionsmischung auf 50 °C abgekühlt.

Beispiel 3:

[0058] In einem 1-Liter 3-Halskolben mit Rührer, Wasserabscheider und Thermometer werden nacheinander 226,4 g (0,4 mol) Dimersäure Pripol™ 1006 (Unigema), 69,6 g (0,6 mol) Hexamethylendiamin und 152 g Shell-sol D40 eingewogen und langsam auf 170°C erhitzt. Das bei der Reaktion langsam freiwerdende Wasser wird azeotrop über den Wasserabscheider abgetrennt. Das Kondensationsprodukt besitzt eine Aminzahl von ca. 51. Anschließend werden 57,6 g (0,2 mol) Tallölfettsäure (Mischung von Monocarbonsäuren mit einem hohen Gehalt an Öl- und Linolsäure und ca. 2% Harzsäuren (Abietinsäure), Arizona Chemical GmbH) zugegeben und das bei dieser Reaktion freiwerdende Wasser azeotrop über den Wasserabscheider abgetrennt. Dieses Kondensationsprodukt besitzt eine Aminzahl von ca. 23. Danach wird die Reaktionsmischung auf 50°C abgekühlt.

Beispiel 4:

[0059] In einem 1-Liter 3-Halskolben mit Rührer, Wasserabscheider und Thermometer werden nacheinander 232 g (0,4 mol) Dimersäure Pripol™ 1017 (Dimerisierte Fettsäure, ungesättigt, Unigema), 55,7 g (0,48 mol) Hexamethylendiamin und 133 g Kobersol B 60 (Isoparaffinisches Kohlenwasserstoffgemisch, C9–C12 Isoal-kane, Cölnner Benzin-Raffinerie) eingewogen und langsam auf 170°C erhitzt. Das bei der Reaktion langsam freiwerdende Wasser wird azeotrop über den Wasserabscheider abgetrennt. Das Kondensationsprodukt be-sitzt eine Aminzahl von ca. 22. Anschließend werden 22,8 g (0,08 mol) Stearinsäure zugegeben und das bei dieser Reaktion freiwerdende Wasser azeotrop über den Wasserabscheider abgetrennt. Dieses Kondensati-onsprodukt besitzt eine Aminzahl von ca. 10,5. Danach wird die Reaktionsmischung auf 50°C abgekühlt.

Beispiel 5:

[0060] In einem 1-Liter 3-Halskolben mit Rührer, Wasserabscheider und Thermometer werden nacheinander 214,5 g (0,375 mol) Dimersäure Empol® 1062 (Destillierte Dimerisierte Fettsäure, partiell hydriert, Cognis), 68,1 g (0,5 mol) m-Xylylendiamin und 121g Kobersol B 60 eingewogen und langsam auf 170°C erhitzt. Das bei der Reaktion langsam freiwerdende Wasser wird azeotrop über den Wasserabscheider abgetrennt. Das Kon-densationsprodukt besitzt eine Aminzahl von ca. 35. Danach wird die Reaktionsmischung auf 50°C abgekühlt.

Beispiel 6:

[0061] In einem 1-Liter 3-Halskolben mit Rührer, Wasserabscheider und Thermometer werden nacheinander 146 g (1 mol) Adipinsäure, 180 g (1,25 mol) Octamethylendiamin und 140 g Shellsol A eingewogen und lang-sam auf 170°C erhitzt. Das bei der Reaktion langsam freiwerdende Wasser wird azeotrop über den Wasser-abscheider abgetrennt. Das Kondensationsprodukt besitzt eine Aminzahl von ca. 63. Danach wird die Reakti-onsmischung auf 50°C abgekühlt.

Beispiel 7:

[0062] In einem 500-mL 3-Halskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer werden nacheinander 150,9 g (0,075 mol) des Kondensationsproduktes aus Beispiel 1 und 17 g (0,15 mol) N-Isopropylacrylamid ein-gewogen und auf 80°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Std. gerührt. Dann wird das Produkt mit i-Bu-tanol auf 40% Festkörper verdünnt.

Beispiel 8:

[0063] In einem 500-mL 3-Halskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer werden nacheinander 143,4 g (0,03 mol) des Kondensationsproduktes aus Beispiel 2 und 13 g (0,06 mol) Isodecylacrylat eingewo-gen und auf 80°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Std. gerührt. Dann wird das Produkt mit i-Butanol auf 40% Festkörper verdünnt.

Beispiel 9:

[0064] In einem 500-mL 3-Halskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer werden nacheinander 143,4 g (0,03 mol) des Kondensationsproduktes aus Beispiel 2 und 16 g (0,06 mol) Polyoxyethylen 200 Acrylat (Blemmer® AE 200, NOF) eingewogen und auf 80°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Std. gerührt. Dann wird das Produkt mit i-Butanol auf 40% Festkörper verdünnt.

Beispiel 10:

[0065] In einem 500-mL 3-Halskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer werden nacheinander 143,8 g (0,06 mol) des Kondensationsproduktes aus Beispiel 3 und 15 g (0,03 mol) Polyoxyethylen 400 Diacrylat (SartomerTM 344, Cray Valley) eingewogen und auf 80°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Std. gerührt. Dann wird das Produkt mit i-Butanol auf 40% Festkörper verdünnt.

Beispiel 11:

[0066] In einem 500-mL 3-Halskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer werden nacheinander 143,8 g (0,06 mol) des Kondensationsproduktes aus Beispiel 3 und 4,6 g (0,03 mol) N,N'-Methylenbisacrylamid eingewogen und auf 80°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Std. gerührt. Dann wird das Produkt mit i-Butanol auf 40% Festkörper verdünnt.

Beispiel 12:

[0067] In einem 500-mL 3-Halskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer werden nacheinander 154,97 g (0,03 mol) des Kondensationsproduktes aus Beispiel 4 und 18 g (0,03 mol) Polyoxyethylen 400 Acrylat (Blemmer[®] AE 400, NOF) eingewogen und auf 80°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Std. gerührt. Dann wird das Produkt mit i-Butanol auf 40% Festkörper verdünnt.

Beispiel 13:

[0068] In einem 500-mL 3-Halskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer werden nacheinander 154,97 g (0,03 mol) des Kondensationsproduktes aus Beispiel 4 und 9,7 g (0,03 mol) Stearylacrylat eingewogen und auf 80°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Std. gerührt. Dann wird das Produkt mit i-Butanol auf 40% Festkörper verdünnt.

Beispiel 14:

[0069] In einem 500-mL 3-Halskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer werden nacheinander 154,97 g (0,03 mol) des Kondensationsproduktes aus Beispiel 4 und 12,5 g (0,03 mol) Lauroxypolyoxyethylen 200 Acrylat (Blemmer[®] ALE 200, NOF) eingewogen und auf 80°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Std. gerührt. Anschließend werden 9 g (0,03 mol) Stearylisocyanat zugegeben und weitere 2 h bei 80°C gerührt. Dann wird das Produkt mit i-Butanol auf 30% Festkörper verdünnt.

Beispiel 15:

[0070] In einem 500-mL 3-Halskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer werden nacheinander 153,77 g (0,05 mol) des Kondensationsproduktes aus Beispiel 5 und 34,4 g (0,1 mol) ToneTM M 100 (Additionsprodukt aus Hydroxyethylacrylat mit 2 mol ε-Caprolacton, DOW) eingewogen und auf 80°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Std. gerührt. Dann wird das Produkt mit i-Butanol auf 30% Festkörper verdünnt.

Beispiel 16:

[0071] In einem 500-mL 3-Halskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer werden nacheinander 82,86 g (0,05 mol) des Kondensationsproduktes aus Beispiel 6 und 24 g (0,1 mol) Laurylacrylat eingewogen und auf 80°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Std. gerührt. Anschließend werden 24,8 g (0,1 mol) des Isocyanatpräpolymeren der Formel OCN-C₆H₄(CH₃)-NHCOOC₄H₉ aus US 6,420,466 zugegeben und weitere 2 h bei 80°C gerührt. Dann wird das Produkt mit i-Butanol auf 30% Festkörper verdünnt.

Anwendungsbeispiele

Weißlackrezeptur: Degalan Weißlack, 28% Bindemittel, 20% TiO₂

[0072]

Degalan® LP 64/12, 35% in Shellsol A (Thermoplastisches Acrylat, 35% angelöst in Shellsol A, Röhm GmbH)
 Disperbyk® 110 0,6
 Kronos 2160 (TiO₂) 20

Dispergierung: 30 min. Dispermat, 40°C, 18 m/s Umfangsgeschwindigkeit (8000 U/min 4,5 cm Teflonscheibe)
 Glasperlen 1 mm 1:1 mit Mahlgut

[0073]

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

Additivdosierung: 1 Gew.-% Wirksubstanz, bezogen auf das Gewicht der Gesamtzusammensetzung
 Einarbeitung: Additiv unter Röhren mit dem Dispermat zugeben Zahnscheibe 2,5 cm, 5 1000 U/min, 2 min
 Abprüfung: Prüfung der Theologischen Wirksamkeit in Form der Ablaufgrenze.

[0074] Dazu werden die additivierten Lacksysteme mit dem Stufenrakel 50–500 µm und 550–1000 µm auf Kontrastkarten 2801 von BYK Gardner mit einer automatischer Aufziehbank von BYK Gardner (Geschwindigkeit 3 cm/sec) appliziert. Die Kontrastkarten werden vertikal hängend getrocknet. Das Standvermögen wird in µm nass abgelesen. Dieses ist ein Maß für die rheologische Wirksamkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Additiv	Ablaufgrenze [µm]
Kontrolle (ohne Additiv)	90
Beispiel 7	700
Beispiel 8	900
Beispiel 9	850
Beispiel 10	850
Beispiel 11	1000
Beispiel 12	600
Beispiel 13	900
Beispiel 14	650
Beispiel 15	650
Beispiel 16	550

Patentansprüche

1. Amidhaltige Polymere der allgemeinen Formel (I)



sowie deren Salze mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren, wobei
 A für R⁵ oder R⁶-Y-[R⁴-Y-R³-Y]_b-R²-NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁷ und
 B für Y-R⁶ oder NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁵ steht, und wobei
 R¹ für H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ und/oder CONH-R' mit R' = R⁸ oder -C₆H₃(CH₃)-NHCOO- R⁸ steht,
 R², R³, R⁴ und R⁷ unabhängig voneinander für einen (C₁-C₄₀)Alkylen-, (C₃-C₄₀)Alkenylen-, (C₅-C₄₀)Cycloalkylen-, Arylen-, (C₇-C₄₀)Aralkylen- oder Polyoxyalkylen-Rest oder für einen Polyesterrest stehen,

R⁵ für H, einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-, oder N,N'-Dialkylamino-Rest, einen Hydroxy-, (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-Rest, oder einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, (C₇-C₁₂)Aralkanol-gestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-gestarteten Polyester steht,

R⁶ für einen (C₁-C₃₀)Alkyl-, (C₃-C₂₂)Alkenyl-, Hydroxyalkyl-, (C₄-C₁₃)Cycloalkyl-, Aryl- oder (C₇-C₁₂)Aralkyl-Rest steht,

R⁸ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, oder (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-Rest, einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-Rest, einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, oder (C₇-C₁₂)Aralkanol-gestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₆-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-gestarteten Polyester steht,

X für gleiche oder verschiedene Reste O, NH oder NR⁹ steht,

R⁹ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, Hydroxyalkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-Rest steht,

Y für eine oder mehrere der folgenden Gruppen COO, OCO, NHCO, NHCOO, OOCNH, NHCONH steht und

a und b unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 19 stehen.

2. Amidhaltige Polymere nach Anspruch 1, wobei im Falle, dass einer oder mehrere der Reste R², R³, R⁴, R⁵, R⁷ und/oder R⁸ einen Polyoxyalkylen-Anteil enthalten, dieser Rest oder diese Reste aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid-Einheiten, statistisch oder blockweise angeordnet, aufgebaut sind, und gegebenenfalls einer oder mehrere der Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid-Einheiten durch Styrol-Einheiten substituiert sind.

3. Amidhaltige Polymere nach Anspruch 1 oder 2, wobei im Falle, dass einer oder mehrere der Reste R², R³, R⁴, R⁵, R⁷ und/oder R⁸ einen Polyester-Rest umfassen, dieser Rest oder diese Reste auf der Basis von ein oder mehreren (C₁-C₁₈)-Hydroxycarbonsäuren oder ein oder mehreren Lactonen aufgebaut sind.

4. Amidhaltige Polymere nach Anspruch 3, wobei das Lacton oder die Lactone aus der Gruppe umfassend β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton und (C₁-C₆)Alkylsubstituiertem ϵ -Caprolacton, gewählt sind.

5. Amidhaltige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei

R¹ für H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ und/oder CONH-R' mit R' = R⁸ oder -C₆H₃(CH₃)-NHCOO- R⁸ steht,

R² und R⁴ unabhängig voneinander für einen (C₂-C₁₈)Alkylen-, (C₇-C₁₅)Aralkylen-Rest stehen,

R³ für einen (C₂-C₄₀)Alkylen-, (C₃-C₄₀)Alkenylen-, (C₅-C₄₀)Cycloalkylen-, Arylen-, (C₇-C₄₀)Aralkylen-Rest steht,

R⁵ für H, einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-Rest, einen Hydroxy-, (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxypolyoxyalkylen-Rest, oder einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, (C₇-C₁₂)Aralkanol-gestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-polyoxyalkylen-gestarteten Polyester steht,

R⁶ für einen (C₁-C₃₀)Alkyl- oder einen (C₃-C₂₂)Alkenyl-Rest steht,

R⁷ für einen (C₁-C₁₈)Alkylen- oder einen Polyoxyalkylen-Rest steht,

R⁸ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-Rest steht,

X für gleiche oder verschiedene Reste O oder NH steht,

Y für eine oder mehrere der folgenden Gruppen NHCO und CONH steht und

a und b unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 19 stehen.

6. Amidhaltige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei

R¹ für H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ und/oder CONH-R' mit R' = R⁴ oder -C₆H₃(CH₃)-NHCOO- R⁸ steht,

R² und R⁴ unabhängig voneinander für einen (C₂-C₁₂)Alkylen-, (C₇-C₁₂)Aralkylen-Rest stehen,

R³ für einen (C₂-C₄₀)Alkylen-, (C₃-C₄₀)Alkenylen-, (C₅-C₄₀)Cycloalkylen-, Arylen-, (C₇-C₄₀)Aralkylen-Rest steht,

R⁵ für H, einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-Rest, einen Hydroxy-, (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxypolyoxyalkylen-Rest, oder einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, (C₇-C₁₂)Aralkanol-gestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-polyoxyalkylen-gestarteten Polyester steht,

R⁶ für einen (C₁₂-C₃₀)Alkyl- oder einen (C₁₂-C₂₂)Alkenyl-Rest steht,

R⁷ für einen (C₁-C₁₈)Alkylen- oder einen Polyoxyalkylen-Rest steht,

R⁸ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-Rest steht,

X für gleiche oder verschiedene Reste O oder NH steht,

Y für eine oder mehrere der folgenden Gruppen NHCO und CONH steht und

a und b unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 7 stehen.

7. Amidhaltige Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei

R¹ für H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ und/oder CONH-R' mit R' = R⁸ oder -C₆H₃(CH₃)-NHCOO- R⁸ steht,

R² und R⁴ unabhängig voneinander für einen (C₂-C₈)Alkylen-, (C₇-C₉)Aralkylen-Rest stehen,

R³ für einen (C₃₀-C₄₀)Alkylen-, (C₃₀-C₄₀)Alkenylen-, (C₃₀-C₄₀)Cycloalkylen-, Arylen-, (C₃₀-C₄₀)Aralkylen-Rest steht,

R⁵ für H, einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-Rest, einen Hydroxy-, (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxypolyoxyalkylen-Rest, oder einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, (C₇-C₁₂)Aralkanol-gestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-polyoxyalkylen-gestarteten Polyester steht,

R⁶ für einen (C₁₂-C₂₀)Alkyl- oder einen (C₁₂-C₂₀)Alkenyl-Rest steht,

R⁷ für einen (C₁-C₁₈)Alkylen- oder einen Polyoxyalkylen-Rest steht,

R⁸ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-Rest steht,

X für gleiche oder verschiedene Reste O oder NH steht,

Y für eine oder mehrere der folgenden Gruppen NHCO und CONH steht und

a und b unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 7 stehen.

8. Amidhaltige Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ für Wasserstoff, CONH-C₁₈H₃₇ und/oder CONH-C₆H₃(CH₃)-NHCOOC₄H₉ steht, und/oder R² und R⁴ für einen Hexamethylen-, Octamethylen- oder m-Xylylen-Rest stehen, und/oder R³ für einen C₃₄-Rest steht, und/oder R⁶ für einen C₁₇-Alkyl- oder einen C₁₇-Alkenyl-Rest steht und/oder X für O oder NH steht und/oder Y für CONH und/oder NHCO steht und/oder a und b jeweils für eine Zahl von 2 bis 5 stehen.

9. Verfahren zur Herstellung amidhaltiger Polymere der allgemeinen Formel (I)



sowie deren Salze mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren,
wobei

A für R⁵ oder R⁶-Y-[R⁴-Y-R³-Y]_b-R²-NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁷ und

B für Y-R⁶ oder NR¹-(CH₂)₂-CO-X-R⁵ steht, und wobei

R¹ für H, (CH₂)₂-CO-X-R⁵ und/oder CONH-R' mit R' = R⁸ oder -C₆H₃(CH₃)-NHCOO- R⁸ steht,

R², R³, R⁴ und R⁷ unabhängig voneinander für einen (C₁-C₄₀)Alkylen-, (C₃-C₄₀)Alkenylen-, (C₅-C₄₀)Cycloalkylen-, Arylen-, (C₇-C₄₀)Aralkylen- oder Polyoxyalkylen-Rest oder für einen Polyester-Rest stehen,

R⁵ für H, einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-, oder N,N'-Dialkylamino-Rest, einen Hydroxy-, (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-Rest, oder einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, (C₇-C₁₂)Aralkanol-gestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-gestarteten Polyester steht,

R⁶ für einen (C₄-C₃₀)Alkyl-, (C₃-C₂₂)Alkenyl-, Hydroxyalkyl-, (C₄-C₁₃)Cycloalkyl-, Aryl- oder (C₇-C₁₂)Aralkyl-Rest steht,

R⁸ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, oder (C₅-C₁₂)Cycloalkylrest, einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₅-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-Rest, einen (C₁-C₂₂)Alkanol-, (C₅-C₁₂)Cycloalkanol-, oder (C₇-C₁₂)Aralkanol-gestarteten oder einen (C₁-C₂₂)Alkoxy-, (C₆-C₁₂)Cycloalkoxy-, oder (C₇-C₁₂)Aralkoxy-Polyoxyalkylen-gestarteten Polyester steht,

X für gleiche oder verschiedene Reste O, NH oder NR⁹ steht,

R⁹ für einen (C₁-C₂₂)Alkyl-, Aryl-, (C₇-C₁₂)Aralkyl-, Hydroxyalkyl-, (C₅-C₁₂)Cycloalkyl-Rest steht,

Y für eine oder mehrere der folgenden Gruppen COO, OCO, NHCO, NHCOO, OOCNH, NHCONH steht und

a und b unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 19 stehen,

dadurch gekennzeichnet, dass,

(A) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VIII)



mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI) und (IX)

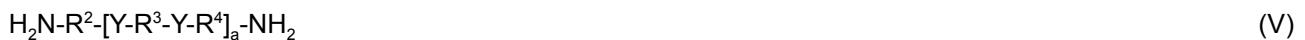


unter Bildung von Verbindungen mit R^1 = Wasserstoff zur Reaktion gebracht werden, wobei auf 1 Mol NH_2 -Gruppen in den Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VIII) 0,8 bis 1,2 Mol $CH=CH_2$ -Gruppen in den Verbindungen der Formeln (VI) und (IX) eingesetzt werden, und (B) für den Fall, dass R^1 ganz oder teilweise für $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ und/oder $CONH-R'$ steht, die Verbindungen aus Schritt (A) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI) und (VII)



zur Reaktion gebracht werden, wobei auf 1 Mol NR^1 -Gruppen in den Verbindungen aus Schritt (A) bis zu 1,2 Mol an Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) und/oder (VII) eingesetzt werden, und (C) für den Fall, dass es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um Salze von Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren handelt, eine Umsetzung der Verbindungen aus Schritt (A) oder (B) mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren erfolgt.

10. Verfahren zur Herstellung amidhaltiger Polymere nach Anspruch 9, wobei (A) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (V)



mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



unter Bildung von Verbindungen mit R^1 = Wasserstoff zur Reaktion gebracht werden, wobei auf 1 Mol NH_2 -Gruppen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (V) 0,8 bis 1,2 Mol $CH=CH_2$ -Gruppen in den Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden, und (B) für den Fall, dass R^1 ganz oder teilweise für $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ und/oder $CONH-R'$ steht, die Verbindungen aus Schritt (A) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI) und (VII)



zur Reaktion gebracht werden, wobei auf 1 Mol NR^1 -Gruppen in den Verbindungen aus Schritt (A) bis zu 1,2 Mol an Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) und/oder (VII) eingesetzt werden, und (C) für den Fall, dass es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um Salze von Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren handelt, eine Umsetzung der Verbindungen aus Schritt (A) oder (B) mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren erfolgt.

11. Verfahren zur Herstellung amidhaltiger Polymere nach Anspruch 9, wobei (A) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII)



mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



unter Bildung von Verbindungen mit R^1 = Wasserstoff zur Reaktion gebracht werden, wobei auf 1 Mol NH_2 -Gruppen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) 0,8 bis 1,2 Mol $CH=CH_2$ -Gruppen in den Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden, und (B) für den Fall, dass R^1 ganz oder teilweise für $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ und/oder $CONH-R'$ steht, die Verbindungen aus Schritt (A) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI) und (VII)

$R^5-X-CO-CH=CH_2$ (VI)

$R'-NCO$ (VII)

zur Reaktion gebracht werden, wobei auf 1 Mol NR^1 -Gruppen in den Verbindungen aus Schritt (A) bis zu 1,2 Mol an Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) und/oder (VII) eingesetzt werden, und (C) für den Fall, dass es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um Salze von Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren handelt, eine Umsetzung der Verbindungen aus Schritt (A) oder (B) mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren erfolgt.

12. Verfahren zur Herstellung amidhaltiger Polymere nach Anspruch 9, wobei (A) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII)

$H_2N-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-YR^6$ (VIII)

mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (IX)

$H_2C=HC-CO-X-R^7-X-CO-CH=CH_2$ (IX)

unter Bildung von Verbindungen mit R^1 = Wasserstoff zur Reaktion gebracht werden, wobei auf 1 Mol NH_2 -Gruppen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) 0,8 bis 1,2 Mol $CH=CH_2$ -Gruppen in den Verbindungen der Formel (IX) eingesetzt werden, und (B) für den Fall, dass R^1 ganz oder teilweise für $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ und/oder $CONH-R'$ steht, die Verbindungen aus Schritt (A) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI) und (VII)

$R^5-X-CO-CH=CH_2$ (VI)

$R'-NCO$ (VII)

zur Reaktion gebracht werden, wobei auf 1 Mol NR^1 -Gruppen in den Verbindungen aus Schritt (A) bis zu 1,2 Mol an Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) und/oder (VII) eingesetzt werden, und (C) für den Fall, dass es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um Salze von Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren handelt, eine Umsetzung der Verbindungen aus Schritt (A) oder (B) mit Carbonsäuren, Phosphorsäureestern und Sulfonsäuren erfolgt.

13. Verfahren zur Herstellung amidhaltiger Polymere nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei die in Schritt (B) angegebene Menge der Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) nicht in Schritt (B), sondern bereits in Schritt (A) zusätzlich der in Schritt (A) angegebenen Menge der Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13, wobei die Reaktion in Schritt (A) bei einer Temperatur von 60 bis 100°C, vorzugsweise 70 bis 90°C durchgeführt wird.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 14, wobei die Reaktion in Schritt (B), im Falle der Umsetzung mit Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) bei einer Temperatur von 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 80°C und im Falle der Umsetzung mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (VI) bei einer Temperatur von 60 bis 100°C, vorzugsweise 70 bis 90°C durchgeführt wird.

16. Verwendung der amidhaltigen Polymere wie in Ansprüchen 1 bis 8 definiert oder erhalten durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, als Rheologiesteuerungsadditiv.

17. Verwendung nach Anspruch 16, wobei das Rheologiesteuerungsadditiv in lösungsmittelfreien und lösungsmittelhaltigen Lacken auf der Basis von Bindemitteln wie Polyurethanen (1K und 2K), Polyacrylaten, Polyester-, Alkyd- und Epoxidharzen, PVC-Plastisolen und -Organosolen, Beschichtungen auf Epoxidbasis und ungesättigten Polyesterharzen zur Anwendung kommt.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 oder 17, wobei das Rheologiesteuerungsadditiv in einer Menge von 0,05 bis 5,0 Gew.-% Wirksubstanz, bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-% Wirksubstanz, besonders bevorzugt 0,2 bis 2,0 Gew.-% Wirksubstanz, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung in welcher das Rheologiesteuerungsadditiv eingesetzt wird, verwendet wird.

19. Gehärtete und ungehärtete Polymer-Zusammensetzungen enthaltend amidhaltigen Polymere wie in Ansprüchen 1 bis 8 definiert oder wie sie durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15 erhalten werden.

20. Verbindungen der allgemeinen Formel (V) oder (VIII):



wobei

R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ Alkylen-, $(\text{C}_3\text{-C}_{40})$ Alkenylen-, $(\text{C}_5\text{-C}_{40})$ Cycloalkylen-, Arylen-, $(\text{C}_7\text{-C}_{40})$ Aralkylen- oder Polyoxyalkylen-Rest oder für einen Polyesterrest stehen, R^6 für einen $(\text{C}_1\text{-C}_{30})$ Alkyl-, $(\text{C}_3\text{-C}_{22})$ Alkenyl-, Hydroxyalkyl-, $(\text{C}_4\text{-C}_{13})$ Cycloalkyl-, Aryl- oder $(\text{C}_7\text{-C}_{12})$ Aralkyl-Rest steht,

Y für eine oder mehrere der folgenden Gruppen COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH steht, und

a für eine Zahl von 1 bis 19 steht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen