(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-107002
(P2007-107002A)
(43)公開日　平成19年4月26日(2007.4.26)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08G 69/48	(2006.01)	C08G 69/48		4J001
C08G 69/42	(2006.01)	C08G 69/42		4J002
C08G 73/02	(2006.01)	C08G 73/02		4J043
C08L 101/02	(2006.01)	C08L 101/02		

審査請求 未請求　請求項の数 20　ＯＬ　外国語出願　（全 73 頁）

(21)出願番号　特願2006-278688 (P2006-278688)
(22)出願日　平成18年10月12日 (2006.10.12)
(31)優先権主張番号　102005049301.7
(32)優先日　平成17年10月12日 (2005.10.12)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

（特許庁注：以下のものは登録商標）
１．テフロン

(71)出願人　598067245
ベーイプシロンカー　ヘミー　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクター　ハフトゥング
ドイツ連邦共和国，ベーゼル　Ｄ－４６４８３，アーベルシュトラーセ１４
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(72)発明者　カールハインツ　ハウベンエステル
ドイツ連邦共和国，ベーゼル４６４８７，ヘルマンヘッセシュトラーセ３０
(72)発明者　ステファン　モエッスメル
ドイツ連邦共和国，ベーゼル４６４８７，ビスリッヒャーシュトラーセ１１

最終頁に続く

(54)【発明の名称】レオロジー特性を調節するためのアミド含有ポリマー

(57)【要約】
【課題】本発明は、より明確に定義された構造を有するポリマーからなる液状ポリマー系のレオロジー特性の調節のために適している生成物であり、より良い作用を示すと共に、レオロジー特性の調節の再現性が良く、かつ、公知技術の添加剤の欠点を解消する生成物、該生成物の製造方法及びレオロジー特性の調節剤としての使用方法を提供する。
【解決手段】
一般式（Ｉ）で表されるアミド含有ポリマー、並びにこれらのカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩である。
$A-X-CO-(CH_2)_2-NR^1-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-B$　（Ｉ）
更に、該アミド含有ポリマーの製造方法及びレオロジー特性の調節剤としての使用である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（Ｉ）で表されるアミド含有ポリマー、並びにこれらのカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩。
Ａ－Ｘ－ＣＯ－（CH_2）$_2$－NR^1－R^2－［Ｙ－R^3－Ｙ－R^4］$_a$－Ｂ　（Ｉ）
ここで、
Ａは、R^5又はR^6－Ｙ－［R^4－Ｙ－R^3－Ｙ］$_b$－R^2－NR^1－（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R^7及びＢは、Ｙ－R^6又はNR^1－（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R^5、
R^1は、Ｈ、（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R^5及び／又はＣＯＮＨ－Ｒ’（Ｒ’はR^8又はC_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯＯ－R^8）、
R^2、R^3、R^4及びR^7は、それぞれ独立して、（C_1－C_{40}）アルキレン、（C_3－C_{40}）アルケニレン、（C_5－C_{40}）シクロアルキレン、アリーレン、（C_7－C_{40}）アラルキレン又はポリオキシアルキレン基、又はポリエステル基、
R^5は、Ｈ、（C_1－C_{22}）アルキル、アリール、（C_7－C_{12}）アラルキル、（C_5－C_{12}）シクロアルキル、ヒドロキシアルキル又はＮ、Ｎ’－ジアルキルアミノ基、ヒドロキシル、（C_1－$_{22}$）アルコキシ、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、又は（C_1－C_{22}）アルカノール－、（C_5－C_{12}）シクロアルカノール－又は（C_7－C_{12}）アラルカノール－開始の、又は（C_1－C_{22}）アルコキシ－、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステル、
R^6は、（C_1－C_{30}）アルキル、（C_3－C_{22}）アルケニル、ヒドロキシアルキル、（C_4－C_{13}）シクロアルキル、アリール又は（C_7－C_{12}）アラルキル基、
R^8は、（C_1－C_{22}）アルキル、アリール、（C_7－C_{12}）アラルキル又は（C_5－C_{12}）シクロアルキル基、（C_1－$_{22}$）アルコキシ、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、又は、（C_1－C_{22}）アルカノール－、（C_5－C_{12}）シクロアルカノール－又は（C_7－C_{12}）アルアルカノール－開始の、又は（C_1－C_{22}）アルコキシ－、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7－C_{12}）アルアルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステル、
Ｘは、同一又は異なるＯ、ＮＨ又はNR^9基、
R^9は、（C_1－C_{22}）アルキル、アリール、（C_7－C_{12}）アラルキル、ヒドロキシアルキル、（C_5－C_{12}）シクロアルキル基、
Ｙは、ＣＯＯ、ＯＣＯ、ＮＨＣＯ、ＣＯＮＨ、ＮＨＣＯＯ、ＯＯＣＮＨ及びＮＨＣＯＮＨからなる基の１以上、及びａ及びｂは、それぞれ独立して１～１９の数字である。
【請求項２】
R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7及び／又はR^8基の１以上が、ポリオキシアルキレン部分を含む場合、この又はこれらの基がランダム又はブロック状に配列したエチレンオキシド、ポロピレンオキシド及び／又はブチレンオキシド単位から構成され、かつ、適切な場合には、１以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド及び／又はブチレンオキシド単位がスチレン単位により置換されている、請求項１に記載のアミド含有ポリマー。
【請求項３】
R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7及び／又はR^8基の１以上が、ポリエステル基からなる場合、この又これらの基が１以上の（C_1－C_{18}）ヒドロキシカルボン酸又は１以上のラクトンに基づいて構成されている、請求項１又は２に記載のアミド含有ポリマー。
【請求項４】
ラクトンが、β－プロピオラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン及び（C_1－C_6）アルキル置換ε－カプロラクトンを含む群から選ばれる、請求項３に記載のアミド含有ポリマー。
【請求項５】
R^1が、Ｈ、（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R^5及び／又はＣＯＮＨ－Ｒ’（Ｒ’はR^8又はC_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯＯ－R^8）、

R^2及びR^4が、それぞれ独立して（C_2－C_{18}）アルキレン、（C_7－C_{15}）アルアルキレン基、
R^3が、（C_2－C_{40}）アルキレン、（C_3－C_{40}）アルケニレン、（C_5－C_{40}）シクロアルキレン、アリーレン、（C_7－C_{40}）アルアルキレン基、
R^5が、H、（C_1－C_{22}）アルキル、（C_5－C_{12}）シクロアルキル、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル、（C_1－C_{22}）アルコキシ、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、又は（C_1－C_{22}）アルカノール－、（C_5－C_{12}）シクロアルカノール－、（C_7－C_{12}）アラルカノール－開始の、又は（C_1－C_{22}）アルコキシ－、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステル、
R^6が、（C_1－C_{30}）アルキル又は（C_3－C_{22}）アルケニル基、
R^7が（C_1－C_{18}）アルキレン又はポリオキシアルキレン基、
R^8が（C_1－C_{22}）アルキル基
Xは、同一又は異なるO又はNH、
Yが、１以上のNHCO及びCONHの基、及びａ及びｂが、それぞれ独立して１～１９の数字である、請求項１～４のいずれかに記載のアミド含有ポリマー。
【請求項６】
R^1がH、（CH_2）$_2$－CO－X－R^5及び／又はCONH－R’（R’はR^8又はC_6H_3（CH_3）－NHCOO－R^8）、
R^2及びR^4が、それぞれ独立して（C_2－C_{12}）アルキレン、（C_7－C_{12}）アラルキレン基、
R^3が、（C_2－C_{40}）アルキレン、（C_3－C_{40}）アルケニレン、（C_5－C_{40}）シクロアルキレン、アリーレン、（C_7－C_{40}）アラルキレン基、
R^5が、H、（C_1－C_{22}）アルキル、（C_5－C_{12}）シクロアルキル、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシ、（C_1－C_{22}）アルコキシ、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、又は（C_1－C_{22}）アルカノール－、（C_5－C_{12}）シクロアルカノール－、（C_7－C_{12}）アルアルカノール－開始の、又は（C_1－C_{22}）アルコキシ－、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステル、
R^6が、（C_{12}－C_{30}）アルキル又は（C_{12}－C_{22}）アルケニル基、
R^7が、（C_1－C_{18}）アルキレン又はポリオキシアルキレン基
R^8が、（C_1－C_{22}）アルキル基
Xは、同一又は異なるO又はNH、
Yが、１以上のNHCO及びCONHの基、及びａ及びｂが、それぞれ独立して１～７の数字である、請求項１～５のいずれかに記載のアミド含有ポリマー。
【請求項７】
R^1が、H、（CH_2）$_2$－CO－X－R_5及び／又はCONH－R’（R’はR^8又はC_6H_3（CH_3）－NHCOO－R^8）、
R^2及びR^4が、それぞれ独立して（C_2－C_8）アルキレン、（C_7－C_9）アラルキレン基、
R^3が、（C_{30}－C_{40}）アルキレン、（C_{30}－C_{40}）アルケニレン、（C_{30}－C_{40}）シクロアルキレン、アリーレン、（C_{30}－C_{40}）アラルキレン基、
R^5が、H、（C_1－C_{22}）アルキル、（C_5－C_{12}）シクロアルキル、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシ、（C_1－C_{22}）アルコキシ、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、又は（C_1－C_{22}）アルカノール－、（C_5－C_{12}）シクロアルカノール－、（C_7－C_{12}）アラルカノール－開始の、又は（C_1－C_{22}）アルコキシ－、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステル、
R^6が、（C_{12}－C_{20}）アルキル又は（C_{12}－C_{20}）アルケニル基、
R^7が、（C_1－C_{18}）アルキレン－又はポリオキシアルキレン基

R^8が、（C_1－C_{22}）アルキル基
Ｘは、同一又は異なるＯ又はＮＨ、
Ｙが、１以上のＮＨＣＯ及びＣＯＮＨの基、及びａ及びｂが、それぞれ独立して１～７の数字である、請求項１～５のいずれかに記載のアミド含有ポリマー。
【請求項８】
R^1が、水素、ＣＯＮＨ－$CH_{18}H_{37}$及び／又はＣＯＮＨ－C_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯOC_4H_9、及び／又はR^2及びR^4が、ヘキサメチレン、オクタメチレン又はｍ－キシレン基、及び／又はR^3が、C_{34}基、及び／又はR^6が、C_{17}－アルキル又はC_{17}－アルケニル基、及び／又はＸが、Ｏ又はＮＨ、及び／又はＹが、ＣＯＮＨ及び／又はＮＨＣＯ、及び／又はａ及びｂが、それぞれ２～５の数字であることを特徴とする、請求項１～７のいずれかに記載のアミド含有ポリマー。
【請求項９】
（Ａ）下記の一般式（Ｖ）及び（VIII）の１以上の化合物と、

$H_2N-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-NH_2$　（Ｖ）

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

下記の一般式（VI）及び（IX）の１以上の化合物とを、上記の一般式（Ｖ）及び（VIII）の化合物のNH_2基のモル当たり下記の一般式（VI）及び（IX）の化合物の$CH=CH_2$基を０．８～１．２モル使用して、反応させてR^1が水素の化合物を製造し、かつ、

$R^5-X-CO-CH=CH_2$　（VI）

$H_2C=HC-CO-X-R^7-X-CO-CH=CH_2$　（IX）

（Ｂ）R^1の全部又は一部が、$(CH_2)_2-CO-X-R^5$及び／又はＣＯＮＨＲ’の場合には、下記の一般式（VI）及び（VII）の１以上の化合物と、工程（Ａ）からの化合物のNR^1基のモル当たり、一般式（VI）及び／又は（VII）の化合物を最大１．２モル使用して、工程（Ａ）からの化合物とを反応させ、かつ、

$R^5-X-CO-CH=CH_2$　（VI）

Ｒ’－ＮＣＯ　（VII）

（Ｃ）下記の一般式（Ｉ）の化合物が、カルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩である場合に、工程（Ａ）及び（Ｂ）からの化合物とカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸との反応が起こることを特徴とする、一般式（Ｉ）のアミド含有ポリマー並びにこれらのカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩の製造方法。

$A-X-CO-(CH_2)_2-NR^1-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-B$　（Ｉ）

ここで、
Ａは、R^5又は$R^6-Y-[R^4-Y-R^3-Y]_b-R_2-NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^7$及びＢは、$Y-R^6$又は$NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^5$、
R^1は、Ｈ、$(CH_2)_2-CO-X-R^5$及び／又はＣＯＮＨ－ＲＨ－Ｒ’（Ｒ’はR^8又はC_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯＯ－R^8）、
R^2、R^3、R^4及びR^7は、それぞれ独立して、（C_1－C_{40}）アルキレン、（C_3－C_{40}）アルケニレン、（C_5－C_{40}）シクロアルキレン、アリーレン、（C_7－C_{40}）アルアルキレン又はポリオキシアルキレン基、又はポリエステル基、
R^5は、Ｈ、（C_1－C_{22}）アルキル、アリール、（C_7－C_{12}）アラルキル－、（C_5－C_{12}）シクロアルキル、ヒドロキシアルキル基又はＮ、Ｎ’－ジアルキルアミノ基、ヒドロキシル、（C_1－C_{22}）アルコキシ、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、又は（C_1－C_{22}）アルカノール－、（C_5－C_{12}）シクロアルカノール－又は（C_7－C_{12}）アラルカノール－開始の、又は（C_1－C_{22}）アルコキシ－、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステル、
R^6は、（C_1－C_{30}）アルキル、（C_3－C_{22}）アルケニル、ヒドロキシアルキル、（C_4－C_{13}）シクロアルキル、アリール又は（C_7－C_{12}）アラルキル基、
R^8は、（C_1－C_{22}）アルキル、アリール、（C_7－C_{12}）アラルキル又は（C_5－C_{12}）シクロアルキル基、（C_1－C_{22}）アルコキシ、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ又は（

C_7-C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、又は、（C_1-C_{22}）アルカノール－、（C_5-C_{12}）シクロアルカノール－又は（C_7-C_{12}）アルアルカノール－開始の、又は（C_1-C_{22}）アルコキシ－、（C_5-C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7-C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステル、

Ｘは、同一又は異なるＯ、ＮＨ又はＮＲ^{9}基、

Ｒ^{9}は、（C_1-C_{22}）アルキル、アリール、（C_7-C_{12}）アラルキル、ヒドロキシアルキル、（C_5-C_{12}）シクロアルキル基、

Ｙは、ＣＯＯ、ＯＣＯ、ＮＨＣＯ、ＣＯＮＨ、ＮＨＣＯＯ、ＯＯＣＮＨ及びＮＨＣＯＮＨからなる基の１以上、及びａ及びｂは、それぞれ独立して１～１９の数字である。

【請求項１０】

（Ａ）下記の一般式（Ｖ）の１以上の化合物と

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

一般式（VI）の１以上の化合物とを、一般式（Ｖ）の化合物のＮＨ$_2$基のモル当たり一般式（VI）の化合物のＣＨ＝ＣＨ$_2$基を０．８～１．２モル使用して、反応させて、Ｒ^{1}が水素の化合物を製造し、かつ、

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

（Ｂ）Ｒ^{1}の全部又は一部が、（ＣＨ$_2$）$_2$－ＣＯ－Ｘ－Ｒ^{5}及び／又はＣＯＮＨＲ’の場合に、一般式（Ｖ）及び（VII）の１以上の化合物を、工程（Ａ）からの化合物のＮＲ^{1}基のモル当たり、一般式（VI）及び／又は（VII）の化合物を最大１．２モル使用して、工程（Ａ）からの化合物と反応させ、かつ、

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

$$R'-NCO \quad (VII)$$

（Ｃ）一般式（Ｉ）の化合物が、カルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩である場合に、工程（Ａ）及び（Ｂ）からの化合物とカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸との反応が起こる、請求項９に記載のアミド含有ポリマーの製造方法。

【請求項１１】

（Ａ）下記の一般式（VIII）の１以上の化合物と

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

下記の一般式（VI）の１以上の化合物とを、一般式（VIII）の化合物のＮＨ$_2$基のモル当たり一般式（VI）の化合物のＣＨ＝ＣＨ$_2$基を０．８～１．２モル使用して、反応させて、Ｒ^{1}が水素の化合物を製造し、かつ、

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

（Ｂ）Ｒ^{1}の全部又は一部が、（ＣＨ$_2$）$_2$－ＣＯ－Ｘ－Ｒ$_5$及び／又はＣＯＮＨＲ’の場合に、一般式（VI）及び（VII）の１以上の化合物を、工程（Ａ）からの化合物のＮＲ^{1}基のモル当たり、一般式（VI）及び／又は（VII）の化合物を最大１．２モル使用して、工程（Ａ）からの化合物と反応させ、かつ、

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

$$R'-NCO \quad (VII)$$

（Ｃ）一般式（Ｉ）の化合物が、カルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩である場合に、工程（Ａ）及び（Ｂ）からの化合物とカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸との反応が起こる、請求項９に記載のアミド含有ポリマーの製造方法。

【請求項１２】

（Ａ）下記の一般式（VIII）の１以上の化合物と

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

一般式（IX）の１以上の化合物とを、一般式（IX）及び（VIII）の化合物のＮＨ$_2$基のモル当たり一般式（IX）の化合物のＣＨ＝ＣＨ$_2$基を０．８～１．２モル使用して、反応させて、Ｒ^{1}が水素の化合物を製造し、かつ、

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

（Ｂ）Ｒ^{1}の全部又は一部が、（ＣＨ$_2$）$_2$－ＣＯ－Ｘ－Ｒ^{5}及び／又はＣＯＮＨＲ’の場合に、一般式（VI）及び（VII）の１以上の化合物を、工程（Ａ）からの化合物のＮＲ^{1}基の

モル当たり一般式（VI）及び／又は（VII）の化合物を最大１．２モル使用して、工程（Ａ）からの化合物と反応させ、かつ、

$R^5-X-CO-CH=CH_2$ （VI）

$R'-NCO$ （VII）

（Ｃ）一般式（Ｉ）の化合物が、カルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩である場合に、工程（Ａ）及び（Ｂ）からの化合物とカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸との反応が起こる、請求項９に記載のアミド含有ポリマーの製造方法。

【請求項１３】

工程（Ａ）で規定した一般式（VI）の化合物の量に加えて、工程（Ｂ）に規定した一般式（VI）の化合物の量を工程（Ｂ）で使用せずに、その代わりに、工程（Ａ）で使用する、請求項９～１１のいずれかに記載のアミド含有ポリマーの製造方法。

【請求項１４】

工程（Ａ）の反応を６０～１００℃、好ましくは７０～９０℃で行う、請求項９～１３のいずれかに記載の製造方法。

【請求項１５】

工程（Ｂ）における反応を、一般式（VII）の化合物と反応させる場合には５０～１００℃、好ましくは６０～８０℃で行い、一般式（VI）の化合物と反応させる場合には６０～１００℃、好ましくは７０～９０℃で行う、請求項９～１４のいずれかに記載の製造方法。

【請求項１６】

請求項１～８に規定した、又は請求項９～１５のいずれかに記載の製造方法により得られるアミド含有ポリマーのレオロジー特性の調節添加剤としての使用。

【請求項１７】

レオロジー特性の調節添加剤を、ポリウレタン（１Ｋ及び２Ｋ）、ポリアクリレート、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂及びエポキシ樹脂、ＰＶＣプラスチック及びＰＶＣ有機ゾル、エポキシド系コーティング材料及び不飽和ポリエステル樹脂のようなバインダーに基づく、溶媒系及び無溶媒系コーティング材料に用いる、請求項１６に記載の使用。

【請求項１８】

レオロジー特性の調節添加剤を、該添加剤が用いられる組成物の全量を基準にして、活性物質を０．０５～５．０質量％、好ましくは０．１～３．０質量％、より好ましくは０．２～２．０質量％使用する請求項１６及び１７のいずれかに記載の使用。

【請求項１９】

請求項１～８に規定した、又は請求項９～１５のいずれかに記載した製造方法により得られるアミド含有ポリマーからなる硬化又は未硬化ポリマー組成物。

【請求項２０】

下記一般式（Ｖ）又は（VIII）の化合物。

$H_2N-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]a-NH_2$ （Ｖ）

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

ここで、

R^2、R^3、及びR^4は、それぞれ独立して、（C_1-C_{40}）アルキレン、（C_3-C_{40}）アルケニレン、（C_5-C_{40}）シクロアルキレン、アリーレン、（C_7-C_{40}）アラルキレン又はポリオキシアルキレン基、又はポリエステル基、

R^6は、（C_1-C_{30}）アルキル、（C_3-C_{22}）アルケニル、ヒドロキシアルキル、（C_4-C_{13}）シクロアルキル、アリール、又は（C_7-C_{12}）アラルキル基、及びａが１～１９の数字である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、例えば、溶媒系、無溶媒及び水系のコーティング材料、ＰＶＣプラスチゾル、エポキシド系コーティング材及び不飽和ポリエステル樹脂のような液状ポリマー系にお

けるレオロジー特性を調節するためのアミド含有ポリマーに関する。
【背景技術】
【０００２】
液状系のレオロジー特性を調節するためには、例えば、特許文献１－３に開示されているようなシリカ、水素化ひまし油又は有機的に修飾されたベントナイトの使用が一般的である。また、ポリアミドワックスも広く用いられている。ポリアミド及びポリアミドエステルの分野において、例えば、特許文献４－８のように多くの特許が存在する。また、特許文献９－１０に開示されているように、修飾したベントナイトとポリアミドとを組み合わせ、使用する例もある。
【０００３】
これらの材料には欠点があり、通常乾燥した固体物かペーストであるので、半製品とするために溶媒と剪断力が必要であるし、場合により、液状コーティング系に使用するために、例えば特別に温度をコントロールする手段を必要とする。必要な温度とならない場合には、製品のコーティング系がコーティングの不具合となる結晶を含むことになる。これらの材料の一般的な欠点として、澄んで透明なコーティング材料の濁りやヘイズの原因となる。更に、加工中に粉塵が発生するなど、乾燥物の取扱は好ましくない。
【０００４】
上述のポリアミドエステルは、しばしば液状であるにも関わらず、本質的に固体の材料よりも著しく効率が低い。レオロジー特性を調節する他の手段が特許文献１１に記載されている。すなわち、バインダーの存在下で、イソシアネートとアミンとを反応させて、非常に微細に分散した針状結晶の尿素化合物とするものである。これらの修飾バインダーはレオロジー特性の調節及び垂れ防止バインダーとして提供され、垂れ調節剤と称されている。
【０００５】
これらの生成物は、常にその製造に使用したバインダーに付着しているので、結果的に既存の系を普遍的に修正することにはならないという欠点がある。
【０００６】
特許文献１２には、上述の欠点を除くためのチキソトロピック剤の製造方法が開示されている。このものは、非プロトン性溶媒中、塩化リチウムの存在下、イソシアネート付加物とポリアミドとを反応させて得られる尿素ウレタンである。この生成物の製造プロセスに起因した不明瞭な構造という欠点が尿素ウレタンにある。該プロセスにおいては、当モル量のジイソシアネートとモノアルコールが使用される。この生成物はＮＣＯ－官能性のモノ付加物でもなく、非ＮＣＯ－官能性のジ付加物でもない。更に、単量体のジイソシアネートの幾ばくかが未反応で残存する。ＮＣＯ基への接近性や温度と時間のような使用する反応条件により、種々の生成物の比率が変動する。
しかしながら、このようにして製造した付加物の全てが、比較的多くの未反応ジイソシアネートを含有し、更にポリアミンが反応するので、分子鎖が延長するのを制御することができない。これらの生成物は沈殿生成や早期ゲル化の傾向を有していて、これにより、バインダー中にいわゆる種（ｓｅｅｄｓ）が生成する。米国特許第６，４２０，４６６号明細書は過剰のイソシアネートを除去してこれらの欠点を防止している。しかし、該特許に記述された生成物は、例えば、アルカリ金属塩の助けを借りて、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）のような極性の高い溶媒中でのみ安定であるという欠点がある。
【０００７】
【特許文献１】米国特許第４，２０８，２１８号明細書
【特許文献２】米国特許第４，４１０，３６４号明細書
【特許文献３】米国特許第４，４１２，０１８号明細書
【特許文献４】ドイツ特許第６９５２３２２１号明細書
【特許文献５】欧州特許第０５２８３６３号明細書
【特許文献６】欧州特許第０２３９４１９号明細書
【特許文献７】米国特許第５，５１０，４５２号明細書

【特許文献８】米国特許第５，３４９，０１号明細書
【特許文献９】欧州特許第０５０９２０２号明細書
【特許文献１０】ドイツ特許第６９７０４６９１号明細書
【特許文献１１】欧州特許第０１９８５１９号明細書
【特許文献１２】欧州特許第０００６２５２号明細書
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
したがって、本発明は、より明確に定義された構造を有するポリマーからなる液状ポリマー系のレオロジー特性の調節のために適している生成物であり、該生成物はより良い作用を示すと共に、レオロジー特性の調節の再現性が良く、かつ、特に上述した公知技術の添加剤の欠点を解消するものを提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
驚くべきことに、下記の一般式（Ｉ）で表されるアミド含有ポリマー、並びにこれらのカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩により、これらの目的を達成することができることを見出した。

$$A-X-CO-(CH_2)_2-NR^1-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-B \quad (I)$$

ここで、
Ａは、R^5又は$R^6-Y-[R^4-Y-R^3-Y]_b-R^2-NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^7$及びＢは、$Y-R^6$又は$NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R_5$、$R^1$はＨ、$(CH_2)_2-CO-X-R^5$及び／又はＣＯＮＨ－ＲＨ－Ｒ’（Ｒ’は$R^8$又は$C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$）、
R^2、R^3、R^4及びR^7は、それぞれ独立して、（C_1-C_{40}）アルキレン、（C_3-C_{40}）アルケニレン、（C_5-C_{40}）シクロアルキレン、アリーレン、（C_7-C_{40}）アラルキレン又はポリオキシアルキレン基、又はポリエステル基、
R^5は、Ｈ、（C_1-C_{22}）アルキル、アリール、（C_7-C_{12}）アラルキル、（C_5-C_{12}）シクロアルキル、ヒドロキシアルキル又はＮ、Ｎ’－ジアルキルアミノ基、ヒドロキシル、（C_1-C_{22}）アルコキシ、（C_5-C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7-C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、又は（C_1-C_{22}）アルカノール－、（C_5-C_{12}）シクロアルカノール－又は（C_7-C_{12}）アラルカノール－開始の、又は（C_1-C_{22}）アルコキシ－、（C_5-C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7-C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステル、
R^6は、（C_1-C_{30}）アルキル、（C_3-C_{22}）アルケニル、ヒドロキシアルキル、（C_4-C_{13}）シクロアルキル、アリール又は（C_7-C_{12}）アラルキル基、
R^8は、（C_1-C_{22}）アルキル、アリール、（C_7-C_{12}）アラルキル－又は（C_5-C_{12}）シクロアルキル基、（C_1-C_{22}）アルコキシ、（C_5-C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7-C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、（C_1-C_{22}）アルカノール－、（C_5-C_{12}）シクロアルカノール－又は（C_7-C_{12}）アラルカノール－開始の、又は（C_1-C_{22}）アルコキシ－、（C_5-C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7-C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステル、
Ｘは、同一又は異なるＯ、ＮＨ又はNR^9基、
R^9は、（C_1-C_{22}）アルキル、アリール、（C_7-C_{12}）アラルキル、ヒドロキシアルキル、（C_5-C_{12}）シクロアルキル基、
Ｙは、ＣＯＯ、ＯＣＯ、ＮＨＣＯ、ＣＯＮＨ、ＮＨＣＯＯ、ＯＯＣＮＨ及びＮＨＣＯＮＨからなる基の１以上、及びａ及びｂはそれぞれ独立して１～１９の数字である。
【００１０】
Ａ、Ｂ、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、Ｒ’、Ｘ及びＹ基の定義並びに指数ａ及びｂの定義は、特徴とする化合物に拘わりなく、本発明に関する上記定義に対応するものである。これらの基の好ましいものは、それぞれ小区分に見出すことができ

る。

【００１１】

以上のR^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7及び／又はR^8基が、ポリオキシアルキレン部分を含む場合には、これらの基は、特徴とする該化合物に拘わりなく、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及び／又はブチレンオキシド単位から得られるランダム又はブロック配列のものが好ましい。適切な場合には、これらの１以上の単位はスチレン単位により置換されている。特に、エチレンオキシド基及びプロピレンオキシド基が好ましい。

【００１２】

１以上のR^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7及び／又はR^8基が、ポリエステル基からなる場合には、これらの基は、特徴とする該化合物と拘わりなく、１以上の（C_1－C_{18}）ヒドロキシカルボン酸又は１以上のβ－プロピオラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン及び（C_1－C_6）アルキル置換のε－カプロラクトンのようなラクトンからなるものが好ましい。

【００１３】

基R^1は、Ｈ、（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R^5及び／又は例えば、ＣＯＮＨ－（C_{18}－H_{37}）及び／又はＣＯＮＨ－C_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯＯC_4H_9のようなＣＯＮＨ－Ｒ’（Ｒ’はR^8又は－C_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯＯ－R^8）である。

【００１４】

R^2及びR^4基は、それぞれ独立して、（C_2－C_{18}）アルキレン、（C_7－C_{15}）アラルキレン基が好ましく、更に、（C_2－C_{12}）アルキレン、（C_7－C_{12}）アラルキレン基がより好ましく、ヘキサメチレン、オクタメチレン又はｍ－キシレン基のような（C_2－C_8）アルキレン、（C_7－C_9）アラルキレン基が特に好ましい。R^2とR^4基は同じものが好ましい。

【００１５】

R^3は、（C_2－C_{40}）アルキレン、（C_3－C_{40}）アルケニレン、（C_5－C_{40}）シクロアルキレン、アリーレン又は（C_7－C_{40}）アルアルキレン基であり、（C_{30}－C_{40}）アルキレン、（C_3－C_{40}）アルケニレン、（C_{30}－C_{40}）シクロアルキレン、アリーレン又は、例えば、ダイマー酸の２個のカルボン酸の間の基のような（C_{30}－C_{40}）アラルキレン基が好ましい。R^3ではC_{34}基が特に好ましい。

【００１６】

R^5は、（C_1－C_{22}）アルキル、ヒドロキシル又はアルコキシポリオキシアルキレン基が好ましい。

【００１７】

R^6は、（C_1－C_{30}）アルキル又は（C_3－C_{22}）アルケニル基が好ましく、特に、（C_{12}－C_{30}）アルキル又は（C_{12}－C_{22}）アルケニル基が好ましく、例えば、C_{17}アルキル又はC_{17}アルケニル基のような（C_{12}－C_{20}）アルキル又は（C_{12}－C_{20}）アルケニル基が格別に好ましい。

【００１８】

R^7は、（C_1－C_{18}）アルキレン又はポリオキシアルキレン基が好ましく、かつ、R^8は（C_1－C_{22}）アルキル基である。

【００１９】

Ｘは、同一又は異なるＯ又はＮＨ、かつＹは、１以上のＮＨＣＯ及びＣＯＮＨ基が好ましい。指数ａ及びｂは、それぞれ独立して、１～１９の数字であり、２～７がより好ましく、かつ同一であることが好ましい。

【００２０】

本発明の特に好ましい形態は、一般式（Ｉ）の化合物であって、ＡがR^5、ＢがNR^1－（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R^5である、一般式（II）の化合物、

R^5－Ｘ－ＣＯ－（CH_2）$_2$－NR^1－R^2－［Ｙ－R^3－Ｙ－R^4］$_a$－NR^1－（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R^5　（II）

一般式（Ｉ）の化合物であって、ＡがR^5、Ｂが Ｙ－R^6である、一般式（III）の化合

物、
$R^5-X-CO-(CH_2)_2-NR^1-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-Y-R^6$ （III）
及び一般式（Ｉ）の化合物であって、ＡがR⁶－Ｙ－［R⁴－Ｙ－R³－Ｙ］ₐ－R²－ＮR¹－（ＣH₂）₂－ＣＯ－Ｘ－R⁷、ＢがＹ－R⁶である、一般式（IV）の化合物に関するものである。
$R^6-Y-[R^4-Y-R^3-Y]_a-R^2-NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^7$ $-X-CO-(CH_2)_2-NR^1-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-Y-R^6$ （ IV）
【００２１】
このアミド含有ポリマーに加えて、本発明は一般式（Ｉ）のアミド含有ポリマー、並びにこれらのカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩を製造する方法も提供する。
$A-X-CO-(CH_2)_2-NR^1-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-B$ （Ｉ）
ここで、
Ａは、R⁵又はR⁶－Ｙ－［R⁴－Ｙ－R³－Ｙ］ᵦ－R²－ＮR¹－（ＣH₂）₂－ＣＯ－Ｘ－R⁷及びＢはＹ－R⁶又はＮR¹－（ＣH₂）₂－ＣＯ－Ｘ－R⁵、
R¹は、Ｈ、（ＣH₂）₂－ＣＯ－Ｘ－R⁵及び／又はＣＯＮＨ－Ｒ’（Ｒ’はR⁸又はC₆H₃（ＣH₃）－ＮＨＣＯＯ－R⁸）、
R²、R³、R⁴及びR⁷は、それぞれ独立して、（Ｃ₁－Ｃ₄₀）アルキレン、（Ｃ₃－Ｃ₄₀）アルケニレン、（Ｃ₅－Ｃ₄₀）シクロアルキレン、アリーレン、（Ｃ₇－Ｃ₄₀）アラルキレン－又はポリオキシアルキレン基、又はポリエステル基、
R⁵は、Ｈ、（Ｃ₁－Ｃ₂₂）アルキル、アリール、（Ｃ₇－Ｃ₁₂）アラルキル、（Ｃ₅－Ｃ₁₂）シクロアルキル、ヒドロキシアルキル又はＮ、Ｎ’－ジアルキルアミノ基、ヒドロキシル、（Ｃ₁－₂₂）アルコキシ、（Ｃ₅－Ｃ₁₂）シクロアルコキシ又は（Ｃ₇－Ｃ₁₂）アラルコキシポリオキシアルキレン基、又は（Ｃ₁－Ｃ₂₂）アルカノール－、（Ｃ₅－Ｃ₁₂）シクロアルカノール－又は（Ｃ₇－Ｃ₁₂）アラルカノール－開始の、又は（Ｃ₁－Ｃ₂₂）アルコキシ－、（Ｃ₅－Ｃ₁₂）シクロアルコキシ－又は（Ｃ₇－Ｃ₁₂）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステル、
R⁶は、（Ｃ₁－Ｃ₃₀）アルキル、（Ｃ₃－Ｃ₂₂）アルケニル、ヒドロキシアルキル、（Ｃ₄－Ｃ₁₃）シクロアルキル、アリール又は（Ｃ₇－Ｃ₁₂）アラルキル基、
R⁸は、（Ｃ₁－Ｃ₂₂）アルキル、アリール、（Ｃ₇－Ｃ₁₂）アラルキル又は（Ｃ₅－Ｃ₁₂）シクロアルキル基、（Ｃ₁－₂₂）アルコキシ、（Ｃ₅－Ｃ₁₂）シクロアルコキシ又は（Ｃ₇－Ｃ₁₂）アラルコキシポリオキシアルキレン基、（Ｃ₁－Ｃ₂₂）アルカノール－、（Ｃ₅－Ｃ₁₂）シクロアルカノール－又は（Ｃ₇－Ｃ₁₂）アラルカノール－開始の、又は（Ｃ₁－Ｃ₂₂）アルコキシ－、（Ｃ₆－Ｃ₁₂）シクロアルコキシ－又は（Ｃ₇－Ｃ₁₂）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステル、
Ｘは、同一又は異なるＯ、ＮＨ又はＮR⁹基、
R⁹は、（Ｃ₁－Ｃ₂₂）アルキル、アリール、（Ｃ₇－Ｃ₁₂）アラルキル、ヒドロキシアルキル、（Ｃ₅－Ｃ₁₂）シクロアルキル基、
Ｙは、ＣＯＯ、ＯＣＯ、ＮＨＣＯ、ＣＯＮＨ、ＮＨＣＯＯ、ＯＯＣＮＨ及びＮＨＣＯＮＨからなる基の１以上、及びａ及びｂはそれぞれ独立して１～１９の数字である。
ここで、
（Ａ）一般式（Ｖ）及び（VIII）の１以上の化合物は、
$H_2N-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-NH_2$ （Ｖ）
$H_2N-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-YR^6$ （VIII）
１以上の一般式（VI）及び（IX）と、
$R^5-X-CO-CH=CH_2$ （VI）
$H_2C=HC-CO-X-R^7-X-CO-CH=CH_2$ （IX）
一般式（Ｖ）及び（VIII）の化合物のＮH₂基のモル当たり、化学式（Ｖ）及び（IX）の化合物のＣＨ＝ＣH₂基０．８～１．２モルを使用することにより、反応させ、R¹が水素の化合物を形成する。かつ、
（Ｂ）R¹の全部又は一部が、（ＣH₂）₂－ＣＯ－Ｘ－R⁵及び／又はＣＯＮＭ－Ｒ’であ

る場合には、工程（Ａ）からの化合物は、１以上の一般式（VI）及び（VII）と、

$R^5-X-CO-CH=CH_2$ （VI）

$R'-NCO$ （VII）

工程（Ａ）からの化合物のNR^1基のモル当たり、一般式（VI）及び／又は（VII）の化合物を最大で１．２モル使用することにより反応させる。

（Ｃ）一般式（Ｉ）の化合物がカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩である場合には、工程（Ａ）又は（Ｂ）からの化合物とカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩との反応が起こる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２２】

一つの好ましい態様は、

（Ａ）一般式（Ｖ）の１以上の化合物は、一般式（VI）の１以上の化合物と、

$H_2N-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-NH_2$ （Ｖ）

$R^5-X-CO-CH=CH_2$ （VI）

一般式（Ｖ）の化合物のNH^2基のモルに対して、化学式（VI）の化合物の$CH=CH_2$基の０．８～１．２モルを使用することにより、反応させて、R^1が水素である化合物を形成する。かつ、

（Ｂ）R^1の全部又は一部が、$(CH_2)_2-CO-X-R^5$及び／又はＣＯＮＭ－Ｒ’である場合には、工程（Ａ）からの化合物は、１以上の一般式（VI）及び（VII）と

$R^5-X-CO-CH=CH_2$ （VI）、

$R'-NCO$ （VII）

工程（Ａ）からの化合物のNR^1基のモルに対して一般式（VI）及び／又は（VII）の化合物を最大で１．２モル使用することにより、反応させる。かつ

（Ｃ）一般式（Ｉ）の化合物がカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩である場合には、工程（Ａ）又は（Ｂ）からの化合物とカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩との反応が起こる。

【００２３】

他の好ましい態様として、

（Ａ）１以上の一般式（VIII）の化合物は、１以上の一般式（VI）の化合物と、

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

$R^5-X-CO-CH=CH_2$ （VI）

一般式（VIII）の化合物のNH_2基のモルに対して、化学式（VI）の化合物の$CH=CH_2$基の０．８～１．２モルを使用することにより、反応させて、R^1が水素である化合物を形成させる。かつ、

（Ｂ）R^1の全部又は一部が、$(CH_2)_2-CO-X-R^5$及び／又はＣＯＮＭ－Ｒ’である場合には、工程（Ａ）からの化合物は、１以上の一般式（VI）及び（VII）と、

$R^5-X-CO-CH=CH_2$ （VI）、

$R'-NCO$ （VII）

工程（Ａ）からの化合物のNR^1基のモルに対して一般式（VI）及び／又は（VII）の化合物を最大で１．２モル使用することにより、反応させる。かつ、

（Ｃ）一般式（Ｉ）の化合物がカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩である場合には、工程（Ａ）又は（Ｂ）からの化合物とカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩との反応が起こる。

【００２４】

更に好ましい態様として、

（Ａ）１以上の一般式（VIII）の化合物は、１以上の一般式（IX）の化合物と、

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

$H_2C=HC-CO-X-R^7-X-CO-CH=CH_2$ （ＩＸ）

一般式（VIII）の化合物のNH_2基のモルに対して、化学式（IX）の化合物の$CH=CH_2$基の０．８～１．２モルを使用することにより、反応させて、R^1が水素である化合物を

形成させる。かつ、
（Ｂ）R^1の全部又は一部が、$(CH_2)_2-CO-X-R^5$及び／又はＣＯＮＭ－Ｒ’である場合には、工程（Ａ）からの化合物は、１以上の一般式（VI）及び（VII）と、

$R^5-X-CO-CH=CH_2$　（ＶＩ）、

Ｒ’－ＮＣＯ　（ＶＩＩ）

工程（Ａ）からの化合物のNR^1基のモルに対して一般式（VI）及び／又は（VII）の化合物を最大で１．２モル使用することにより、反応させる、かつ、
（Ｃ）一般式（Ｉ）の化合物がカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩である場合には、工程（Ａ）又は（Ｂ）からの化合物とカルボン酸、リン酸エステル及びスルホン酸の塩との反応が起こる。

【００２５】
本発明の製造方法の上述した好ましい態様において、工程（Ａ）で規定した一般式（VI）の化合物の量に加えて、工程（Ｂ）で規定した一般式（VII）の化合物の量を工程（Ｂ）に代えて、工程（Ａ）で使用することができる。
工程（Ａ）の反応は、好ましくは６０～１００℃、より好ましくは７０～９０℃で行われる。

【００２６】
一般式（VII）の化合物と反応させる場合には、工程（Ｂ）の反応は、好ましくは５０～１００℃、より好ましくは６０～１００℃の温度で行われ、一般式（VI）の化合物と反応させる場合には、好ましくは６０～１００℃、より好ましくは７０～９０℃で行われる。

【００２７】
以下に、本発明の内容について具体例を用いて説明する。
例えば、一般式（Ｖ）の１以上の化合物と一般式（VI）の１以上の化合物とを反応させて、R^1がＨ、$(CH_2)_2-CO-X-R^5$、ＣＯＮＨ－Ｒ’（Ｒ’はR^8又は$C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$）である化学式（II）の化合物を製造する。

$H_2N-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-NH_2$　（Ｖ）

ここで、R^2、R^3、及びR^4は、それぞれ独立して、（C_2-C_{40}）アルキレン、（C_3-C_{40}）アルケニレン、（C_5-C_{40}）シクロアルキレン、アリーレン、（C_7-C_{40}）アラルキレン又はポリオキシアルキレン基、
Ｙは、ＣＯＯ、ＯＣＯ、ＮＨＣＯ、ＣＯＮＨ、ＮＨＣＯＯ、ＯＯＣＮＨ及びＮＨＣＯＮＨからなる基の１以上、及びａは１～１９の数字である。

$R^5-X-CO-CH=CH_2$　（VI）

R^5は、Ｈ、（C_1-C_{22}）アルキル、アリール、（C_7-C_{12}）アラルキル、（C_5-C_{12}）シクロアルキル、ヒドロキシアルキル又はＮ、Ｎ’－ジアルキルアミノ基、ヒドロキシル、（C_{1-22}）アルコキシ、（C_5-C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7-C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はこれらの混合物であるオキシアルキレン基であり、また、オキシアルキレン基の一部がスチレンオキサイドで置換されても良い。
又は、R^5は、（C_1-C_{22}）アルカノール－、（C_5-C_{12}）シクロアルカノール－、（C_7-C_{12}）アルアルカノール－開始の、又は（C_1-C_{22}）アルコキシ－、（C_5-C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7-C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステルであって、例えば、（C_1-C_{18}）ヒドロキシカルボン酸に基づく、又はβ－プロピオンラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン又は（C_1-C_6）アルキル置換ε－カプロラクトン又はこれらの混合物のようなラクトンに基づくポリエステルである。
Ｘは、Ｏ、ＮＨ又はNR^9基〔R^9は（C_1-C_{22}）アルキル、アリール、（C_7-C_{12}）アラルキル、ヒドロキシアルキル、（C_5-C_{12}）シクロアルキル基）であり、続いて、適切な場合には、この生成物と一般式（VII）で表される化合物と反応させる。

Ｒ’－ＮＣＯ　（VII）

ここで、Ｒ’はR^8又はC_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯＯ－R^8であり、かつ

R^8は、（C_1－C_{22}）アルキル、アリール、（C_7－C_{12}）アラルキル又は（C_5－C_{12}）シクロアルキル基、（C_1－C_{22}）アルコキシ、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はこれらの混合物のようなオキシアルキレン基、及び、適切な場合には、その一部がスチレンオキサイドで置換されても良いオキシアルキレン基、また、（C_1－C_{22}）アルカノール－、（C_5－C_{12}）シクロアルカノール－又は（C_7－C_{12}）アラルカノール－開始の、又は（C_1－C_{22}）アルコキシ－、（C_6－C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステルであって、例えば、（C_1－C_{18}）ヒドロキシカルボン酸に基づく、又はβ－プロピオラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン又は（C_1－C_6）アルキル置換ε－カプロラクトン又はこれらの混合物のようなラクトンに基づくポリエステルである。

【００２８】

本発明の中間体（Ｖ）は、例えば、ポリカルボン酸、好ましくはジカルボン酸及び／又は無水ジカルボン酸と、ジアミンとを、ジアミンとポリカルボン酸の比率が好ましくは２：１～２０：１９、より好ましくは３：２～８：７で反応させて得ることができる。

【００２９】

このジアミンとしては、エチレンジアミン、ネオペンタンジアミン、１，２－及び１，３－プロパンジアミン。１，４－ブタンジアミン、１，５－ペンタンジアミン、１，６－ヘキサメチレンジアミン（更に、水溶液としても）、１，８－オクタメチレンジアミン、１，１２－ドデカメチレンジアミン、シクロヘキシルジアミン、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、４，７－ジオキサデカン－１，１０－ジアミン、４，１１－ジオキサテトラデカン－１，１４－ジアミン、４，７，１０－トリオキサデカン－１，１３－ジアミン、ポリオキシアルキレンジアミン（エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド基を有し、数平均分子量が１４８～４，０００ｇ／モルのランダム状又はブロック状のものであり、例えば、フントマン（Huntsmann）社からジェファミン（Jeffamine）ＲＤ及びジェファミン（Jeffamine）ＲＥＤとして入手できる。そして、ポリテトラヒドロフランジアミン、及びｐ－及びｍ－キシレンジアミンのような脂肪族及びアラルキル第１級ジアミンが好ましい。特に、１，６－ヘキサメチレンジアミン、１，８－オクタメチレンジアミン及びｍ－キシレンジアミンが好ましい。

【００３０】

同様に、H_2N－Ｒ－ＮＲ－Ｒ－NH_2のタイプのアミンも使用することができる。

ここで、Ｒは、（C_1－C_{18}）アルキル又は（C_1－C_4）アルコキシである。

その例としては、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）メチルアミンがある。

その代わりとして、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド又はアジピン酸ジヒドラジドのようなジヒドラジドを使用することができる。ジヒドラジドとの混合物を含むジアミンの混合物も使用することができる。これらのジアミンは、これらとポリカルボン酸と縮合反応させ水と炭酸ガスを遊離し、本発明において好ましいアミド残基を生成する、炭酸塩化合物として使用することもできる。

【００３１】

ポリカルボン酸としては、好ましくは少なくとも２個の炭素原子、より好ましくは３～４０炭素原子を有する脂肪族、脂環族又は芳香族の、線状又は分岐の、飽和又は不飽和ジカルボン酸が好ましい。

かかるポリカルボン酸の例としては、アジピン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ウンデカンジカルボン酸、１，１１－ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ドコサンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸又はイソフタル酸があり、これらを単独又は混合物として使用する。無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸及び無水コハク酸のような酸無水物は、適切な場合には、例えば無水ドデセニル

無水コハク酸のようにアルキル基又はアルキレン基で修飾することもでき、本発明に含まれる。例えば、ポリブタジエンのジカルボン酸のような重合ポリカルボン酸も、酒石酸、クエン酸及びヒドロキシフタル酸のような水酸基官能性ポリカルボン酸が使用できるように、使用することができる。

３，６，９－トリオキシウンデカンジカルボン酸及びポリグリコールジカルボン酸のようなオキシジカルボン酸も同様に含まれる。当業者にダイマー酸として知られている、炭素数３６の炭素長を有する２量化脂肪酸が特に好ましい。

これらのダイマー酸は、モノマー含有量が少なく（通常、８質量％未満）、かつ２５質量％未満の３量体留分を含む。

【００３２】

このポリカルボン酸は、部分的にジイソシアネートで置換することができ、ジアミンは部分的にジオールで置換することができる。この場合には、一般式（Ｖ）の化合物中の好ましいアミド残基に加えて、エステル、ウレタン及び／又は尿素基が存在することになる。

【００３３】

単独又は混合物のジオールとしては、ポリオキシアルキレンジオール、適切な場合には、（C_1－C_4）アルキル及び／又はアルコキシ基で修飾したポリオキシアルキレンジオール、ポリエステルジオール、混合ポリエステルポリオキシアルキレンジオール、ポリラクトンジオール、混合ポリオキシアルキレンポリラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリオレフィンジオール、ポリアクリレートジオール、アルコキシ化ビスフェノールＡジオール、α，ω－ジヒドロキシアルキレンシロキサン型及び数平均分子量Ｍｎが２５０～５，０００ｇ／モルであるアルコキシ化した化合物が好ましい。

【００３４】

ジイソシアネートとしては、脂肪族、脂環式及び芳香族ジイソシアネート又はこれらの混合物の使用が好ましい。かかるジイソシアネートの例としては、テトラメチレン１，４－ジイソシアネート、ヘキサメチレン１，６－ジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレン１，６－ジイソシアネート、デカメチレン１，１０－ジイソシアネート、シクロヘキシレン１，４－ジイソシアネート、フェニレンｐ－ジイソシアネート、フェニレンｍ－ジイソシアネート、トリレン２，６－ジイソシアネート、トリレン２，４－ジイソシアネート及びこれらの混合物、キシレンｐ－及びｍ－ジイソシアネート、ナフタレン１，５－ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４，４－ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン、３，３’－ジメチル－４，４’－ビスフェニレンジイソシアネート、３，３’－ジメチルジイソシアネートジフェニルメタン、２，４’－及び４，４'－ジイソシアネートジフェニルメタンの異性体混合物、及びC_{36}二量化ジイソシアネートがある。

【００３５】

一般式（Ｖ）の化合物は、当業者に知られている条件で製造することができる。ジカルボン酸とジアミン又はジオールとの縮合反応の温度は、１００～２５０℃が好ましく、１４０～２００℃がより好ましい。ジアミンとポリカルボン酸との比率は、ポリカルボン酸のｎ等量に対してジアミンが（ｎ＋１）当量が用いられるので、縮合生成物のアミン価は１００％活性物質を基本にして、５～１８０以上が好ましく、１５～１００がより好ましい。

【００３６】

一般式（VI）の好ましい化合物は、ＸがＯであれば、アクリル酸及びアクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム又はアクリル酸アンモニウムのようなアクリル酸の塩、並びに炭素数１－２２の線状、分岐状又は脂環式アルコールのアクリル酸アルキルエステルであり、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、２－エチルアクリレート、ｎ－オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、３，５，５－トリメチルヘキ

シルアクリレート、オクチルデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、Ｃ１６／Ｃ１８アルキルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、２－ノルボニルアクリレート、イソボニルアクリレート、ジシクロペンタジエニルアクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート及びベンジルアクリレートがある。同様に、例えば、フェニルアクリレート又は２－フェノキシエチルアクリレートのようなアクリル酸アリルエステルも含めることができる。２－ヒドロキシエチルアクリレート、３－ヒドロキシプロピルアクリレート又は４－ヒドロキシブチルアクリレートのような炭素数２－３６の線状、分岐状又は脂環式ジオールのアクリル酸ヒドロキシアルキルエステルも使用でき、数平均分子量Ｍｎが２２０～１，２００のカプロラクトン及び／又はバレロラクトン修飾のヒドロキシアルキルアクリレートや炭素数２－８の線状、分岐状又は脂環式ジオールから好ましく誘導されるヒドロキシアクリレートが使用できる。ポリオキシエチレンアクリレート、ポリオキシプロピレンアクリレート又はポリオキシブチレンアクリレートのようなポリオキシアルキレンアクリレート、混合ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレンアクリレート、又はポリオキシエチレンアクリレート及びポリオキシプロピレンアクリレートと高級同属オキシアルキレンアクリレート又は酸化スチレンとの混合物で、炭素数５－１００のポリオキシアルキレンアクリレートは、ＯＨ官能性化合物としてのみならず、例えば、メトキシ－、エトキシ－、ラウロキシ－又はステアロキシ－ポリオキシエチレンアクリレート、オクトキシ－、ステアロキシ－又はアリル－オキシポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレンアクリレート、又はノニルフェノキシポリオキシアルキレンアクリレートのように炭素数１－２２のアルキル、アリル又はアラルキルでキャップした化合物としても使用できる。

【００３７】

例えば、Ｎ，Ｎ’－ジメチルアミノエチルアクリレート又はＮ，Ｎ’－ジメチルアミノプロピルアクリレートのようなアミノアルキルアクリレートも使用することができる。一般式（VI）の化合物のＸがＮＨである場合に、ｔｅｒｔ－ブチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－イソブトキシメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－ジメチルアミノアクリルアミド、フェニルアクリルアミド及び２－アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）のような置換アクリルアミド並びにそれらの塩もアクリルアミドと同様に使用できる。ＸがＮＲの場合には、例えば、Ｎ，Ｎ’－ジメチルアクリルアミドが使用できる。本発明により、個々のアクリル酸エステルと他のアクリル酸エステルとの混合物及びアクリルアミドと一緒の混合物も同様である。

【００３８】

一般式（VII）の適切な化合物は、下記のモノイソシアネートが好ましい。すなわち、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ｎ－ブチルイソシアネート、ｔｅｒｔ－ブチルイソシアネート、イソブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネート、ネオペンチルイソシアネート、２－エチルヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、１－ナフチルイソシアネート、２－ナフチルイソシアネート及びステアリルイソシアネートがある。

また、米国特許第６，４２０，４６６号明細書で知られている一般式ＯＣＮ－C_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯＯ－R^8で表されるイソシアネート含有モノ付加物がある。

ここで、R^8は、（C_1－C_{22}）アルキル、アリール－、（C_7－C_{12}）アラルキル又は（C_5－C_{12}）シクロアルキル基、（C_1－C_{22}）アルコキシ、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はブチレンオキシドのようなオキシアルキレンオキシド及びこれらの混合物を含むオキシアルキレン基、また、該オキシアルキレン基の一部がスチレンオキシドで置換されていても良く、又は、（C_1－C_{22}）アルカノール－、（C_5－C_{12}）シクロアルカノール－又は（C_7－C_{12}）アラルカノール－開始の、又は（C_1－C_{22}）アルコキ

シー、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステルであって、例えば、（C_1－C_{18}）ヒドロキシカルボン酸に基づく、又はβ－プロピオラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン又は（C_1－C_6）アルキル置換ε－カプロラクトン又はこれらの混合物に基づくポリエステルである。個々のモノイソシアネートを混合して使用することもできる。

【００３９】

一般式（Ｖ）と（VI）の化合物の付加反応は、好ましくは６０～１００℃、より好ましくは７０～９０℃で行う。（Ｖ）と（VI）の比率は、化合物（Ｖ）のモル当たり、化合物（II）のR^1がＨの場合は、該（VI）の１．８～２．２モルが好ましく、１．９～２．１モルがより好ましく、２モルが特に好ましい。また、化合物（II）のR^1が－（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R^5の場合は、該（VI）の３．８～４．２モルが好ましく、３．９～４．２モルがより好ましく、４モルが特に好ましい。化合物（II）のR^1が－（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R^5の場合には、該アクリル酸エステル及びアクリルアミドは、それぞれ単独で、又は、混合して化合物（Ｖ）に同時又は連続して加えることができる。

この反応は、溶媒の存在下又は溶媒の不存在下に行うことができる。適切な溶媒としては、あらゆる脂肪族、芳香族、プロトン性及び非プロトン性溶媒がり、メトキシプロピルアセテート、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、高沸点アルキルベンゼン又はイソパラフィン、Ｎ－メチルピロリドン又はＮ－エチルピロリドン、及びエタノール、プロパノール及びイソブタノールのようなアルコール、又はブチルグリコールのようなグリコールがその例である。これらの混合溶媒も使用できる。

【００４０】

一般式（II）の化合物のR^1がＣＯＮＨ－Ｒ’（Ｒ’がR^8又はC_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯＯ－R^8）の場合には、一般式（VII）の化合物の１．８～２．２モルが好ましく、１．９～２．１モルがより好ましく、２モルが特に好ましく、これらの量を、化合物（Ｖ）と（VI）の付加物１モルに対して、反応温度５０～１００℃、好ましくは６０～８０℃で加える。モノイソシアネートは同じでも異なっていても良い。触媒を使用しても、使用しなくてもこの反応を行うことができる。適した触媒としては、ジブチル錫ジラウレート（ＤＢＴＬ）のような有機錫化合物の他、ジアザビシクロ－［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）のような４級アミンを挙げることができる。溶媒の存在下又は不存在下でこの反応を行うことができる。適切な溶媒としては、あらゆる脂肪族、芳香族、プロトン性及び非プロトン性溶媒があり、メトキシプロピルアセテート、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、高沸点アルキルベンゼン又はイソパラフィン、Ｎ－メチルピロリドン又はＮ－エチルピロリドンがその例である。これらの混合溶媒も使用できる。

【００４１】

一般式（III）の化合物

R^5－Ｘ－ＣＯ－（CH_2）$_2$－ＮR^1－R^2－［Ｙ－R^3－Ｙ－R^4］$_a$－Ｙ－R^6　（III）

ここで、R^1はＨ、（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R_5及び／又はＣＯＮＨ－Ｒ’（Ｒ’はR^8又はC_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯＯ－R^8）であるが、該化合物は、一般式（VIII）の１以上の化合物と一般式（VI）の１以上の化合物とを反応させて得られる。

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

ここで、R^2、R^3、及びR^4は、それぞれ独立して、（C_2－C_{40}）アルキレン、（C_3－C_{40}）アルケニレン、（C_5－C_{40}）シクロアルキレン、アリーレン、（C_7－C_{40}）アラルキレン又はポリオキシアルキレン基、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はこれらの混合物であるオキシアルキレン基であり、また、オキシアルキレン基の一部がスチレンオキサイドで置換されても良い。又は、例えば、（C_1－C_{18}）ヒドロキシカルボン酸に基づく、又はβ－プロピオンラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン又は（C_1－C_6）アルキル置換ε－カプロラクトン又はこれらの混合物のようなラクトンに基づくポリエステル基である。

Ｙは、ＣＯＯ、ＯＣＯ、ＮＨＣＯ、ＣＯＮＨ、ＮＨＣＯＯ、ＯＯＣＮＨ及びＮＨＣＯＮＨからなる基の１以上、及びａは１～１９の数字である。

R^6は、（C_1－C_{30}）アルキル、（C_3－C_{22}）アルケニル、ヒドロキシアルキル、（C_4－C_{13}）シクロアルキル、アリール又は（C_7－C_{12}）アラアルキル基

$$R^5－X－CO－CH＝CH_2 \quad (VI)$$

R^5は、H、（C_1－C_{22}）アルキル、アリール、（C_7－C_{12}）アラルキル－、（C_5－C_{12}）シクロアルキル、ヒドロキシアルキル又はN、N’－ジアルキルアミノ基、ヒドロキシル、（C_1－$_{22}$）アルコキシ、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はこれらの混合物であるオキシアルキレン基であり、また、オキシアルキレン基の一部がスチレンオキサイドで置換されても良い。

又は、R^5は、（C_1－C_{22}）アルカノール－、（C_5－C_{12}）シクロアルカノール－、（C_7－C_{12}）アラルカノール－開始のポリエステル、又は（C_1－C_{22}）アルコキシ－、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステルであって、例えば、（C_1－C_{18}）ヒドロキシカルボン酸に基づく、又はβ－プロピオンラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン又は（C_1－C_6）アルキル置換ε－カプロラクトン又はこれらの混合物のようなラクトンに基づくポリエステルである。

Xは、O、NH、又はNR^9であり、更に、R^9は（C_1－C_{22}）アルキル、アリール、（C_7－C_{12}）アラルキル、ヒドロキシアルキル、（C_5－C_{12}）シクロアルキル基である。続いて、適切な場合には、この生成物と一般式（VII）で表される化合物と反応させる。

$$R’－NCO \quad (VII)$$

ここで、R’は、R^8又はC_6H_3（CH_3）－NHCOO－R^8であり、

R^8は、（C_1－C_{22}）アルキル、アリール、（C_7－C_{12}）アラルキル又は（C_5－C_{12}）シクロアルキル基、（C_1－$_{22}$）アルコキシ、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、又は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はこれらの混合物のオキシアルキレン基であり、適切な場合には、その一部がスチレンオキサイドで置換されても良く、また、（C_1－C_{22}）アルカノール－、（C_5－C_{12}）シクロアルカノール－又は（C_7－C_{12}）アルアルカノール－開始の、又は（C_1－C_{22}）アルコキシ－、（C_6－C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステルであって、例えば、（C_1－C_{18}）ヒドロキシカルボン酸に基づく、又はβ－プロピオラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン又は（C_1－C_6）アルキル置換ε－カプロラクトン又はこれらの混合物のようなラクトンに基づくポリエステルである。

【００４２】

一般式（VIII）の本発明の中間体は、当業者に知られている条件で製造することができ、例えば、モノカルボン酸及びポリカルボン酸（好ましくはジカルボン酸及び／又は無水ジカルボン酸）の混合物とジアミンとを、好ましくは１００～２５０℃、より好ましくは１４０～２００℃の温度で、水を除去しながら反応させて製造する。一般式（VIII）の化合物の好ましい製造方法としては、好ましくは最初に、ジカルボン酸及び／又は無水ジカルボン酸とジアミンとを、好ましくは１００～２５０℃、より好ましくは１４０～２００℃の温度で、水を除去しながら反応させて、１００％活性物質を基本に好ましいアミン価５～１８０及びより好ましいアミン価１５～１００の一般式（V）の縮合生成物を製造し、次いで、化合物（V）とモノカルボン酸とを好ましくは１００～２５０℃、より好ましくは１４０～２００℃の温度で、水を除去しながら反応させて、化合物（VIII）を製造する。この縮合生成物は、１００％活性物質を基本に好ましいアミン価３～８０及びより好ましいアミン価８～５０を有している。ジアミン、ポリカルボン酸及びモノカルボン酸の比率は、３：２：１～２０：１９：１、好ましくは３：２：１～８：７：１である。

【００４３】

該モノカルボン酸及び／又はポリカルボン酸の一部をモノイソシアネート及びジイソシアネートで置換することができ、該ジアミンの一部をジオールで置換することができる。

この場合には、一般式（VIII）の化合物中の好ましいアミド残基と共に、エステル、ウレタン及び／又は尿素基が存在することになる。

【００４４】

該モノカルボン酸としては、飽和、モノ－ポリ不飽和の、線状及び分岐状の脂肪族カルボン酸であり、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、ラウロレイン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸塩、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、イワシ酸、リシネニック酸、α－エレオステアリン酸、α－パリナリック酸、ココナッツオイル脂肪酸、パーム核油脂肪酸、ココナッツ／パーム核油脂肪酸、パーム油脂肪酸、綿花油脂肪酸、落花生油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、菜種油脂肪酸及びタロウ脂肪酸を挙げることができる。

【００４５】

また、例えば、リカニック酸のようなケトカルボン酸、及び安息香酸のような芳香族モノカルボン酸も使用することができる。

【００４６】

代表的なヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、５－ヒドロキシ吉草酸、６－ヒドロキシカプロン酸、リシノレイン脂肪酸、１２－ヒドロキシステアリン酸、１２－ヒドロキシドデカン酸、５－ヒドロキシドデカン酸、５－ヒドロキシデカン酸又は４－ヒドロキシデカン酸がある。モノカルボン酸の混合物も使用することができる。

【００４７】

一般式（VIII）の化合物と一般式（VI）の化合物との付加反応は、好ましくは６０～１００℃、より好ましくは７０～９０℃で行う。一般式（VIII）の化合物と一般式（VI）との化合物の比率は、一般式（VIII）の化合物のモル当たり、該化合物のR^1がＨの場合は、該（VI）の化合物の０．８～１．２モルが好ましく、０．９～１．１モルがより好ましく、１モルが特に好ましい。また、一般式（III）の化合物のR^1が－（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R^5の場合は、該（VI）の化合物の１．８～２．２モルが好ましく、０．９～２．１モルがより好ましく、２モルが特に好ましい。化合物（III）のR^1が－（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R^5の場合には、該アクリル酸エステル及びアクリルアミドは、それぞれ単独又は混合して一般式（VIII）の化合物に同時又は連続して加えることができる。この反応は、溶媒の存在下又は溶媒の不存在下に行うことができる。適切な溶媒としては、あらゆる脂肪族、芳香族、プロトン性及び非プロトン性溶媒があり、メトキシプロピルアセテート、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、高沸点アルキルベンゼン又はイソパラフィン、Ｎ－メチルピロリドン又はＮ－エチルピロリドン、及びエタノール、プロパノール及びイソブタノールのようなアルコール、又はブチルグリコールのようなグリコールがその例である。これらの混合溶媒も使用できる。

【００４８】

一般式（III）の化合物のR^1がＣＯＮＨ－Ｒ’（Ｒ’がR^8又はC_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯＯ－R^8）の場合には、一般式（VII）の化合物の０．８～１．２モルが好ましく、０．９～１．１モルがより好ましく、１モルが特に好ましく、その量を、一般式（VII）の化合物と一般式（VI）の化合物との付加物１モルに対して、反応温度５０～１００℃、好ましくは６０～８０℃で加える。モノイソシアネートは同じか異なっていても良い。触媒を使用しても、使用しなくてもこの反応を行うことができる。適した触媒としては、ジブチル錫ジラウレート（ＤＢＴＬ）のような有機錫化合物の他、ＤＡＢＣＯのような４級アミンを挙げることができる。溶媒の存在下又は不存在下でこの反応を行うことができる。適切な溶媒としては、あらゆる脂肪族、芳香族、プロトン性及び非プロトン性溶媒があり、メトキシプロピルアセテート、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、高沸点アルキルベンゼン又はイソパラフィン、Ｎ－メチルピロリドン又はＮ－エチルピロリドンがその例

である。溶媒を混合して使用することもできる。

【００４９】

一般式（IV）の化合物

$R^6-Y-[R^4-Y-R^3-Y]_a-R^2-NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^7-X-CO-(CH_2)_2-NR^1-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-Y-R^6$ （IV）

R^1は、H、$(CH_2)_2-CO-X-R_5$、CONH－RH－R’（R’はR^8又は$C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$）であり、該化合物は、一般式（VIII）の化合物の１以上と一般式（IX）の化合物の１以上とを反応させて得ることができる。

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

ここで、R^2、R^3及びR^4は、それぞれ独立して、（C_2-C_{40}）アルキレン、（C_3-C_{40}）アルケニレン、（C_5-C_{40}）シクロアルキレン、アリーレン、（C_7-C_{40}）アラルキレン又はポリオキシアルキレン基、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はこれらの混合物であるオキシアルキレン基であり、また、オキシアルキレン基の一部がスチレンオキサイドで置換されても良い。又は、例えば、（C_1-C_{18}）ヒドロキシカルボン酸に基づく、又はβ－プロピオンラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン又は（C_1-C_6）アルキル置換ε－カプロラクトン又はこれらの混合物のようなラクトンに基づくポリエステル基である。

Yは、COO、OCO、NHCO、CONH、NHCOO、OOCNH及びNHCONHからなる基の１以上、及びａは１～１９の数字であり、かつ、

R^6は、（C_1-C_{30}）アルキル、（C_3-C_{22}）アルケニル、ヒドロキシアルキル、（C_4-C_{13}）シクロアルキル、アリール又は（C_7-C_{12}）アラルキル基

$H_2C=HC-CO-X-R^7-X-CO-CH=CH_2$ （IX）

ここで、R^7は、（C_1-C_{18}）アルキレン、（C_3-C_{18}）アルケニレン、（C_5-C_{12}）シクロアルキレン、アリーレン、（C_7-C_{15}）アラルキレン又はポリオキシアルキレン基、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はこれらの混合物であるオキシアルキレン基であり、また、オキシアルキレン基の一部がスチレンオキサイドで置換されても良い。又は、例えば、（C_1-C_{18}）ヒドロキシカルボン酸に基づく、又はβ－プロピオンラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン又は（C_1-C_6）アルキル置換ε－カプロラクトン又はこれらの混合物のようなラクトンに基づくポリエステル基である。

Xは、O、NH、又はNR^9、及び

R^9は、（C_1-C_{22}）アルキル、アリール、（C_7-C_{12}）アラルキル、ヒドロキシアルキル、（C_5-C_{12}）シクロアルキルの基）であり、続いて、適切な場合には、

（ａ）この生成物と一般式（VI）で表される化合物の１以上と反応させる。

$R^5-X-CO-CH=CH_2$ （VI）

R^5は、H、（C_1-C_{22}）アルキル、アリール、（C_7-C_{12}）アラルキル、（C_5-C_{12}）シクロアルキル、ヒドロキシアルキル又はN、N’－ジアルキルアミノ基、ヒドロキシル、（C_1-C_{22}）アルコキシ、（C_5-C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7-C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はこれらの混合物であるオキシアルキレン基であり、また、オキシアルキレン基の一部がスチレンオキサイドで置換されても良い。

又は、R^5は、（C_1-C_{22}）アルカノール－、（C_5-C_{12}）シクロアルカノール－、（C_7-C_{12}）アラルカノール－開始の、又は（C_1-C_{22}）アルコキシ－、（C_5-C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7-C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステルであって、例えば、（C_1-C_{18}）ヒドロキシカルボン酸に基づく、又はβ－プロピオンラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン又は（C_1-C_6）アルキル置換ε－カプロラクトン又はこれらの混合物のようなラクトンに基づくポリエステルである。

Xは、O、NH、又はNR^9、及び

R^9は、（C_1-C_{22}）アルキル、アリール、（C_7-C_{12}）アラルキル、ヒドロキシア

ルキル、（C_5－C_{12}）シクロアルキルの基）であり、及び／又は、
（ｂ）この生成物と一般式（VII）で表される化合物の１以上と反応させる。

R‘－ＮＣＯ　（VII）

ここで、R’はR[8]又はC_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯＯ－R[8]であり、かつ、R[8]は、（C_1－C_{22}）アルキル、アリール、（C_7－C_{12}）アラルキル又は（C_5－C_{12}）シクロアルキル基、（C_1－$_{22}$）アルコキシ、（C_5－C_{12}）シクロアルコキシ又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン基、又は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はこれらの混合物であり、適切な場合には、その一部がスチレンオキサイドで置換されても良いオキシアルキレン基、また、（C_1－C_{22}）アルカノール－、（C_5－C_{12}）シクロアルカノール－又は（C_7－C_{12}）アルアルカノール－開始の、又は（C_1－C_{22}）アルコキシ－、（C_6－C_{12}）シクロアルコキシ－又は（C_7－C_{12}）アラルコキシポリオキシアルキレン－開始のポリエステルであって、例えば、（C_1－C_{18}）ヒドロキシカルボン酸に基づく、又はβ－プロピオラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン又は（C_1－C_6）アルキル置換ε－カプロラクトン又はこれらの混合物のようなラクトンに基づくポリエステルである。

【００５０】

Ｘが０の場合には、一般式（IX）の化合物は、炭素数２～３６の線状、分岐状又は脂環式ジオールのジアクリレートが好ましく、例えば、エタンジオールジアクリレート、１，３－ブタンジオールジアクリレート、１，４－ブタンジオールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、１，１０－デカンジオールジアクリレート又は２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオールジアクリレートがある。炭素数１０～１００のオリゴ及びポリオキシアルキレンジアクリレート、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリメチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチレンジアクリレート、ポリオキシプロピレンジアクリレート、ポリオキシブチレンジアクリレート、ポリオキシエチレン－ポリオキシブチレンジアクリレート、ポリオキシプロピレン－ポリオキシブチレンジアクリレート、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン－ポリオキシエチレンジアクリレートが含まれ、ウレタンジアクリレート、ビスフェノールＡエポキシドジアクリレート、１～１５個のアルコキシ基を有するエトキシ化及び／又はプロポキシ化ビスフェノールＡジアクリレート、及びエトキシ化又はプロポキシ化２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオールジアクリレートも挙げられる。例えば、カプロラクトン及び／又はバレロラクトンに基づくポリラクトンジアクリレート及び混合ポリエーテル－ポリエステルジアクリレートのようなポリエステルジアクリレートも同様に、一般式（IX）の化合物として有用である。

【００５１】

Ｘが、ＮＨに場合には、例えば、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド又はＮ，Ｎ’－（１，２－ジヒドロキシエチレン）ビスアクリルアミドのようなビスアクリルアミドの使用も好ましい。該ジアクリレートは、それらを混合して使用することもできるし、ビスアクリルアミドと一緒にして使用することができる。また、同様に、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート又はアルコキシル化トリメチロールプロパントリアクリレートのようなトリアクリレートを少量使用することができる。

【００５２】

一般式（VIII）と（IX）の化合物同士の付加反応は、好ましくは６０～１００℃、より好ましくは７０～９０℃で行う。一般式（VIII）と（IX）の比率は、化合物（IX）のモル当たり、該化合物のR[1]がＨの場合は、該（VIII）の１．８～２．２モルが好ましく、１．９～２．１モルがより好ましく、２モルが特に好ましい。

一般式（IV）の化合物のR[1]が、－（CH_2）$_2$－ＣＯ－Ｘ－R[5]の場合は、該（VI）の化合物の好ましくは１．８～２．２モル、より好ましくは１．９～２．１モル、特に好ましくは２モルを、一般式（VIII）及び（IX）の化合物同士の付加物１モルに対し、好ましくは６０～１００℃、より好ましくは７０～９０℃で使用する。

この反応は、溶媒の存在下又は溶媒の不存在下に行うことができる。適切な溶媒としては、あらゆる脂肪族、芳香族、プロトン性及び非プロトン性溶媒があり、メトキシプロピルアセテート、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、高沸点アルキルベンゼン又はイソパラフィン、Ｎ－メチルピロリドン又はＮ－エチルピロリドン、及びエタノール、プロパノール及びイソブタノールのようなアルコール、又はブチルグリコールのようなグリコールがその例である。これらの混合溶媒も使用できる。

【００５３】

一般式（IV）の化合物のR^1がＣＯＮＨ－Ｒ’（Ｒ’がR^8又はC_6H_3（CH_3）－ＮＨＣＯＯ－R^8）の場合には、一般式（VII）の化合物の１．８～２．２モルが好ましく、１．９～２．１モルがより好ましく、２モルが特に好ましく、これらの量を、一般式（VIII）と（IX）の化合物の付加物１モルに対して、反応温度５０～１００℃、好ましくは６０～８０℃で加える。モノイソシアネートは同じか異なっていても良い。触媒を使用しても、使用しなくてもこの反応を行うことができる。適した触媒としては、ジブチル錫ジラウレート（ＤＢＴＬ）のような有機錫化合物の他、ＤＡＢＣＯのような４級アミンを挙げることができる。溶媒の存在下又は不存在下でこの反応を行うことができる。適切な溶媒としては、あらゆる脂肪族、芳香族、プロトン性及び非プロトン性溶媒があり、メトキシプロピルアセテート、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、高沸点アルキルベンゼン又はイソパラフィン、Ｎ－メチルピロリドン又はＮ－エチルピロリドンがその例である。これらの混合溶媒も使用できる。

【００５４】

更に、本発明は、本発明のアミド含有ポリマー又は本発明の製造方法により製造されるアミド含有ポリマー、特に、例えば、ポリウレタン（１Ｋ及び２Ｋ）、ポリアクリレート、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂及びエポキシ樹脂、ＰＶＣプラスチック及びＰＶＣ有機ゾル、エポキシド系コーティング材料及び不飽和ポリエステル樹脂のようなバインダーに基づく、溶媒系及び無溶媒系コーティング材料におけるレオロジー特性の調節添加剤としての使用も提供する。コーティング材料には、米国特許第６，１５６，３２５号明細書の実施例に記載されている種類の爪エナメルも含まれる。

【００５５】

本発明のアミド含有ポリマーの量は、全処方量に基づいて、通常、活性物質を０．０５～５．０質量％、好ましくは活性物質を０．１～３．０質量％、より好ましくは活性物質を０．２～２．０質量％で使用する。

更に、本発明は、本発明のアミド含有ポリマー又は本発明の製造方法により製造されるアミド含有ポリマーの１以上からなる硬化又は未硬化樹脂組成物も提供する。

【実施例】

【００５６】

実施例１

攪拌機、水分離器及び温度計を備えた１リッターの三口フラスコに、２２６．４ｇ（０．４モル）のプリポール（Pripol）Ｒ１００６ダイマー酸〔水添した二量化脂肪酸、ユニケマ（Uniqema）製〕、６９．６ｇ（０．６モル）のヘキサメチレンジアミン及び１２７ｇのシェルゾール（Shellsol）Ａ〔高沸点芳香族炭化水素、シェルケミカル（Shell chemicals）製〕を連続して入れた後、ゆっくりと１７０℃に加熱する。反応中に徐々に遊離する水を水分離器により共沸分離する。縮合生成物のアミン価は約５４である。ついで、反応混合物を５０℃に冷却する。

【００５７】

実施例２

攪拌機、水分離器及び温度計を備えた１リッターの三口フラスコに、２２６．４ｇ（０．４モル）のプリポール（Pripol）Ｒ１００６ダイマー酸〔ユニケマ（Uniqema）製〕、５５．７ｇ（０．４８モル）のヘキサメチレンジアミン及び１２１ｇのシェルゾール（Shellsol）Ｄ４０〔脱芳香族化炭化水素、シェルケミカル（Shell chemicals）製〕を連続して入れた後、ゆっくりと１７０℃に加熱する。反応中に徐々に遊離する水を水分離器によ

り共沸分離する。縮合生成物のアミン価は約２３である。ついで、反応混合物を５０℃に冷却する。

【００５８】

実施例３

攪拌機、水分離器及び温度計を備えた１リッターの三口フラスコに、２２６．４ｇ（０．４モル）のプリポール（Pripol）Ｒ１００６ダイマー酸〔ユニケマ（Uniqema）製〕、６９．６ｇ（０．６モル）のヘキサメチレンジアミン及び１５２ｇのシェルゾール（Shellsol）Ｄ４０〔脱芳香族化炭化水素、シェルケミカル（Shell chemicals）製〕を連続して入れた後、ゆっくりと１７０℃に加熱する。反応中に徐々に遊離する水を水分離器により共沸分離する。縮合生成物のアミン価は約５１である。

次いで、５７．６ｇ（０．２モル）のトール油脂肪酸〔高オレイン及びリノレン酸含有のモノカルボン酸と約２％の樹脂酸（アビエチン酸）、アリゾナケミカル　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクターハフトゥング（Arisona Chemical GmbH）製〕を加えて、反応中に遊離する水を水分離器により共沸分離する。縮合生成物のアミン価は約２３である。次いで、反応混合物を５０℃に冷却する。

【００５９】

実施例４

攪拌機、水分離器及び温度計を備えた１リッターの三口フラスコに、２３２ｇ（０．４モル）のプリポール（Pripol）Ｒ１０１７ダイマー酸〔不飽和の二量化脂肪酸、ユニケマ（Uniqema）製〕、５５．７ｇ（０．４８モル）のヘキサメチレンジアミン及び１３３ｇのコバーゾール（Cobersol）Ｂ６０〔イソパラフィン系炭化水素混合物、C_9～C_{12}イソアルカン、ケルナー　ベンジン－ラフィネリィ（Coelner Benzin-Raffinerie）製〕を連続して入れた後、ゆっくりと１７０℃に加熱する。反応中に徐々に遊離する水を水分離器により共沸分離する。縮合生成物のアミン価は約２２である。

次いで、２２．８ｇ（０．０８モル）のステアリン酸を加えて、反応中に遊離する水を水分離器により共沸分離する。縮合生成物のアミン価は約１０．５である。次いで、反応混合物を５０℃に冷却する。

【００６０】

実施例５

攪拌機、水分離器及び温度計を備えた１リッターの三口フラスコに、２１４．５ｇ（０．３７５モル）のエンポール（Empol）Ｒ１０６２ダイマー酸〔蒸留した二量化脂肪酸、部分的に水添、コクニス（Cognis）製〕、６８．１ｇ（０．５モル）のｍ－キシリレンジアミン及び１２１ｇのコバーゾール（Cobersol）Ｂ６０を連続して入れた後、ゆっくりと１７０℃に加熱する。反応中に徐々に遊離する水を水分離器により共沸分離する。縮合生成物のアミン価は約３５である。ついで、反応混合物を５０℃に冷却する。

【００６１】

実施例６

攪拌機、水分離器及び温度計を備えた１リッターの三口フラスコに、１４６ｇ（１モル）のアジピン酸、１８０ｇ（１．２５モル）のオクタメチレンジアミン及び１４０ｇのシェルゾール（Shellsol）Ａを連続して入れた後、ゆっくりと１７０℃に加熱する。反応中に徐々に遊離する水を水分離器により共沸分離する。縮合生成物のアミン価は約６３である。次いで、反応混合物を５０℃に冷却する。

【００６２】

実施例７

攪拌機、還流冷却機及び温度計を備えた５００ミリリッターの三口フラスコに、１５０．９ｇ（０．０７５モル）の実施例１の縮合生成物、及び１７ｇ（０．１５モル）のＮ－イソプロピルアクリルアミドを連続して入れた後、８０℃に加熱する。反応混合物を３時間攪拌する。次いで、反応生成物をイソブタノールで固体物４０％なるように希釈する。

【００６３】

実施例８

攪拌機、還流冷却機及び温度計を備えた５００ミリリッターの三口フラスコに、１４３．４ｇ（０．０３モル）の実施例２の縮合生成物、及び１３ｇ（０．０６モル）のイソデシルアクリレートを連続して入れた後、８０℃に加熱する。反応混合物を３時間攪拌する。ついで、反応生成物をイソブタノールで固体物４０％なるように希釈する。

【００６４】

実施例９

攪拌機、還流冷却機及び温度計を備えた５００ミリリッターの三口フラスコに、１４３．４ｇ（０．０３モル）の実施例２の縮合生成物、及び１６ｇ（０．０６モル）のポリオキシエチレン２００アクリレート〔ブレルマー（Blerrmer）ＲＡＥ２００、日本油脂（NOF）製〕を連続して入れた後、８０℃に加熱する。反応混合物を３時間攪拌する。次いで、反応生成物をイソブタノールで固体物４０％なるように希釈する。

【００６５】

実施例１０

攪拌機、還流冷却機及び温度計を備えた５００ミリリッターの三口フラスコに、１４３．８ｇ（０．０６モル）の実施例３の縮合生成物、及び１５ｇ（０．０３モル）のポリオキシエチレン４００ジアクリレート〔サルトマー（Sartomer）Ｒ３４４、クレイバレイ（Cray Valley）製〕を連続して入れた後、８０℃に加熱する。反応混合物を３時間攪拌する。次いで、反応生成物をイソブタノールで固体物４０％なるように希釈する。

【００６６】

実施例１１

攪拌機、還流冷却機及び温度計を備えた５００ミリリッターの三口フラスコに、１３４．８ｇ（０．０６モル）の実施例３の縮合生成物、及び４．６ｇ（０．０３モル）のＮ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミドを連続して入れた後、８０℃に加熱する。反応混合物を３時間攪拌する。次いで、反応生成物をイソブタノールで固体物４０％なるように希釈する。

【００６７】

実施例１２

攪拌機、還流冷却機及び温度計を備えた５００ミリリッターの三口フラスコに、１５４．９７ｇ（０．０３モル）の実施例４の縮合生成物、及び１８ｇ（０．０３モル）のポリオキシエチレン４００アクリレート〔ブレルマー（Blerrmer）ＲＡＥ４００、日本油脂（NOF）製〕を連続して入れた後、８０℃に加熱する。反応混合物を３時間攪拌する。次いで、反応生成物をイソブタノールで固体物４０％なるように希釈する。

【００６８】

実施例１３

攪拌機、還流冷却機及び温度計を備えた５００ミリリッターの三口フラスコに、１５４．９７ｇ（０．０３モル）の実施例４の縮合生成物、及び９．７ｇ（０．０３モル）ステアリルアクリレートを連続して入れた後、８０℃に加熱する。反応混合物を３時間攪拌する。次いで、反応生成物をイソブタノールで固体物４０％なるように希釈する。

【００６９】

実施例１４

攪拌機、還流冷却機及び温度計を備えた５００ミリリッターの三口フラスコに、１５４．９７ｇ（０．０３モル）の実施例４の縮合生成物、及び１２．５ｇ（０．０３モル）のラウロキシポリオキシエチレン２００アクリレート〔ブレルマー（Blerrmer）ＲＡＥ２００、日本油脂（NOF）製〕を連続して入れた後、８０℃に加熱する。反応混合物を３時間攪拌する。次いで、９ｇ（０．０３モル）のステアリルイソシアネートを加えて、混合物を８０℃で２時間攪拌する。次いで、反応生成物をイソブタノールで固体物３０％なるように希釈する。

【００７０】

実施例１５

攪拌機、還流冷却機及び温度計を備えた５００ミリリッターの三口フラスコに、１５３

．７７ｇ（０．０５モル）の実施例５の縮合生成物、及び３４．４ｇ（０．１モル）トーン（Tone）ＲＭ１００〔ヒドキシエチルアクリレートと２モルのε－カプロラクトンとの付加生成物、ダウ（Dow）製〕を連続して入れた後、８０℃に加熱する。反応混合物を３時間攪拌する。次いで、反応生成物をイソブタノールで固体物３０％なるように希釈する。

【００７１】

実施例１６

攪拌機、還流冷却機及び温度計を備えた５００ミリリッターの三口フラスコに、８２．８６ｇ（０．０５モル）の実施例６の縮合生成物、及び２４ｇ（０．１モル）のラウリルアクリレートを連続して入れた後、８０℃に加熱する。反応混合物を３時間攪拌する。次いで、２４．８ｇ（０．１モル）の米国特許第６，４２０，４６６号明細書からの式ＯＣＮ－C_6H_4（CH_3）－ＮＨＣＯＯＣH_4H_9のイソシアネートプレポリマーを加えて、混合物を８０℃で２時間攪拌する。次いで、反応生成物をイソブタノールで固体物３０％なるように希釈する。

【００７２】

（使用例）

白色塗料処方：デガラン（Degalan）白色塗料、２８％バインダー、２０％　TiO_2

デガラン(Degalan)RLP64/12、シェルゾール(Shellsol)Ａ中３５％	３４．４
〔熱可塑性プラスチックアクリレート、シェルゾール(Shellsol)Ａ中、３５％に希釈、レーム　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクターハフトゥング（Roehm GmbH）〕	
ジスパービク(Disperbyk)Ｒ１１０	０．６
クロノス(Kronos)２１６０（TiO_2）	２０

分散：３０分間、機器ジスパーマット(Dispermat)、温度４０℃、周速１８ｍ／秒（８，０００ｒｐｍ　４．５ｃｍテフロンディスク用）　ガラスビーズ（１ｍｍ）　１：１／ミルベース

デガラン(Degalan)RLP64/12、シェルゾール(Shellsol)Ａ中３５％	４５
	計１００

添加剤量：組成物の全重量に基づき、活性物質を１％

添加方法：機器ジスパーマット(Dispermat)を用い、２．５ｃｍののこぎり歯状ディスクにより、１，０００ｒｐｍで２分間攪拌しながら、添加剤を加える。

【００７３】

試験方法：垂れ限界の形でのレオロジー的活性試験

この目的のために、ビーワイケイ　ガードナー（BYK Gardner）製２８０１対比チャートに対し、段階的コーター（Coater）５０～５００μｍ及び５５０～１、０００μｍで、ビーワイケイ　ガードナー（BYK Gardner）製の自動塗布機（速度：３ｃｍ／秒）により、添加塗料系を塗布した。

該対比チャートは、垂直吊りで乾燥する。安定性を湿潤状態、μｍ単位で読み取る。これがレオロジー的活性の測定である。結果を表１に示す。

【００７４】

【表１】

表 1

添加剤	垂れ限界（μm）
対照（添加剤無し）	90
実施例7	700
実施例8	900
実施例9	850
実施例10	850
実施例11	1000
実施例12	600
実施例13	900
実施例14	650
実施例15	650
実施例16	550

【産業上の利用可能性】

【００７５】

本発明は、本発明のアミド含有ポリマー又は本発明の製造方法により製造されるアミド含有ポリマーのレオロジー特性の調節添加剤、特に、例えば、ポリウレタン（１Ｋ及び２Ｋ）、ポリアクリレート、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂及びエポキシ樹脂、ＰＶＣプラスチック及びＰＶＣ有機ゾル、エポキシド系コーティング材料及び不飽和ポリエステル樹脂のようなバインダーに基づく、溶媒系及び無溶媒系コーティング材料におけるレオロジー特性の調節添加剤としての使用も提供する。コーティング材料には、米国特許第６，１５６，３２５号明細書の実施例に記載されている種類の爪エナメルも含まれる。

フロントページの続き

(72)発明者　ウルリッヒ　オルツ
ドイツ連邦共和国，ベーゼル４６４８５，オルチデーンベーグ２
(72)発明者　ダニエラ　ベトケ
ドイツ連邦共和国，ベーゼル４６４８５，アムシェペルスフェルド１２

Ｆターム(参考) 4J001 DA01 DA02 DA03 DB04 DB05 DC03 DC05 DD07 DD08 DD18
EA03 EA05 EA06 EB71 EC02 EE27C EE57C EE72C EE75C GE02
GE06 JA20
4J002 BD031 BG021 CD001 CF001 CF011 CF211 CK021 CL072 CL082 CL092
CM012 FD202 GH00
4J043 PA08 PA09 PB14 PB17 QC02 RA08 SA02 SA06 TA35 WA01
WA06 YB24 YB33 YB38 YB42 ZB41 ZB60

【外国語明細書】

Amide-containing polymers for rheology control

The invention relates to amide-containing polymers for the control of rheology in liquid polymer systems such as, for example, solvent-borne, solvent-free and aqueous coating materials, PVC plastisols, epoxide-based coatings and unsaturated polyester resins.

To control the rheology of liquid systems it is common to use silicas, hydrogenated castor oil or organically modified bentonites, as described for example in US 4,208,218, US 4,410,364 and US 4,412,018. Polyamide waxes as well are widely employed. Within the field of polyamides and polyamide esters there exist numerous patents, such as DE 69523221, EP 0528363, EP 0239419, US 5,510,452 and US 5,349,011 for example. Use is also made, however, of combinations of modified bentonites with polyamides, as described in EP 0509202 and DE 69704691.

Disadvantageous features of these materials include the fact that they are usually dry solids or pastes, which have to be converted to a semi-finished product by means of solvents and application of shearing forces, and/or introduced into liquid coating systems, for example, by means of specific temperature control. Unless the necessary temperatures are observed, the finished coating system will contain crystallites, which lead to defects in the coating. The general disadvantage of these materials is that they result in turbidity and haze in clear, transparent coatings. Moreover, the handling of dry products, which give rise to dusts in processing, is undesirable.

The polyamide esters, although they are frequently liquid, are nevertheless significantly less effective than the inherently solid materials.

Other solutions to rheology control have been set out in EP 0 198 519. There an isocyanate is reacted with an amine in the presence of binders to form a urea which forms acicular crystals in a very finely disperse form. These modified binders are offered as rheology-controlling and sag-preventing binders, and are termed sag control agents.

The disadvantage of these products is that they are always attached to the binders in which they have been produced, and, consequently, the subsequent universal correction of existing systems is not a possibility.

EP 0 006 252 describes a process for preparing a thixotropic agent that removes some of the disadvantages referred to above, by providing urea urethanes which are prepared in aprotic solvents in the presence of LiCl by reaction of isocyanate adducts with polyamines. The disadvantage of the products thus prepared lies in the undefined structure of the urea urethanes, which is caused by the preparation process. In the course of the said process, diisocyanates and monoalcohols are employed in equal molar amounts. This produces not only NCO-functional monoadducts but also non-NCO-functional diadducts. Moreover, a certain fraction of monomeric diisocyanate remains unreacted. The proportions of the various products fluctuate, depending on the accessibility of the NCO group and the reaction regime employed, such as temperature and time. All of the adducts prepared in this way, however, include relatively large amounts of unreacted diisocyanate, leading, on further reaction of polyamines, to uncontrolled chain extension of the molecule. These products then show a propensity toward precipitation phenomena or premature gelling and, accordingly, to the formation of so-called "seeds" in the binder. US 6,420,466 gets round these disadvantages by removing the excess isocyanate. The products

described in that patent, however, have the disadvantage that they yield stable solutions only in solvents of high polarity, such as N-methylpyrrolidone (NMP), for example, with the assistance of alkali metal salts.

It is an object of the present invention, therefore, to provide products suitable for rheology control in liquid polymer systems, which comprise polymers having a more defined structure and so ensuring a better profile of action and improved reproducibility of the rheology control, and which, in particular, avoid the disadvantages, outlined above, of the prior-art additives.

Surprisingly it has been found that these objects are achieved by provision of amide-containing polymers of the general formula (I)

$$A\text{-}X\text{-}CO\text{-}(CH_2)_2\text{-}NR^1\text{-}R^2\text{-}[Y\text{-}R^3\text{-}Y\text{-}R^4)_a\text{-}B \qquad (I)$$

and also their salts with carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids,
where
A is R^5 or $R^6\text{-}Y\text{-}[R^4\text{-}Y\text{-}R^3\text{-}Y]_b\text{-}R^2\text{-}NR^1\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^7$ and
B is $Y\text{-}R^6$ or $NR^1\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^5$, and where
R^1 is H, $(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^5$ and/or CONH-R′ with R′ = R^8 or $-C_6H_3(CH_3)\text{-}NHCOO\text{-}R^8$,
R^2, R^3, R^4 and R^7 independently of one another are a $(C_1\text{-}C_{40})$alkylene, $(C_3\text{-}C_{40})$alkenylene, $(C_5\text{-}C_{40})$cycloalkylene, arylene, $(C_7\text{-}C_{40})$aralkylene or polyoxyalkylene radical or a polyester radical,
R^5 is H, a $(C_1\text{-}C_{22})$alkyl, aryl, $(C_7\text{-}C_{12})$aralkyl, $(C_5\text{-}C_{12})$-cycloalkyl, hydroxyalkyl or N,N′-dialkylamino radical, a hydroxyl, $(C_1\text{-}C_{22})$alkoxy, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkoxy, or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkoxypolyoxyalkylene radical, or a $(C_1\text{-}C_{22})$-alkanol-, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkanol-, $(C_7\text{-}C_{12})$aralkanol-started or a $(C_1\text{-}C_{22})$alkoxy-, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkoxy-, or

(C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester,
R^6 is a (C_1-C_{30})alkyl, (C_3-C_{22})alkenyl, hydroxyalkyl, (C_4-C_{13})cycloalkyl, aryl or (C_7-C_{12})aralkyl radical,
R^8 is a (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, or (C_5-C_{12})-cycloalkyl radical, a (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})cycloalkoxy, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene radical, a (C_1-C_{22})alkanol-, (C_5-C_{12})cycloalkanol-, or (C_7-C_{12})aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_6-C_{12})cycloalkoxy-, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester,
X is identical or different radicals O, NH or NR^9,
R^9 is a (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, hydroxyalkyl, (C_5-C_{12})cycloalkyl radical,
Y is one or more of the following groups COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH, and
a and b independently of one another are a number from 1 to 19.

The definitions of the radicals A, B, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R', X and Y and also of the indices a and b correspond to the above definitions in the context of this invention, irrespective of the compounds in which they feature. Preferred versions of these radicals are found in the respective subsections.

Where one or more of the radicals R^2, R^3, R^4, R^5, R^7 and/or R^8 contain a polyoxyalkylene fraction, these radicals, irrespective of the compounds in which they feature, are constructed preferably from ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide units, in random or blockwise arrangement, and, where appropriate, one or more of these units are substituted by styrene units. Particular preference is given to ethylene oxide radicals and propylene oxide radicals.

Where one or more of the radicals R^2, R^3, R^4, R^5, R^7 and/or R^8 comprise a polyester radical, these radicals, irrespective of the compounds in which they feature,

are constructed preferably on the basis of one or more (C_1-C_{18})hydroxycarboxylic acids or one or more lactones, such as β-propiolactone, δ-valerolactone, ε-caprolactone and (C_1-C_6)alkyl-substituted ε-caprolactone.

The radicals R^1 are H, $(CH_2)_2$-CO-X-R^5 and/or CONH-R′ with R′ = R^8 or -$C_6H_3(CH_3)$-NHCOO-R^8, such as, for example, CONH-$C_{18}H_{37}$ and/or CONH-$C_6H_3(CH_3)$-NHCOOC_4H_9.

The radicals R^2 and R^4 independently of one another are preferably a (C_2-C_{18})alkylene, (C_7-C_{15})aralkylene radical, more preferably a (C_2-C_{12})alkylene, (C_7-C_{12})-aralkylene radical, very preferably a (C_2-C_8)alkylene, (C_7-C_9)aralkylene radical, such as, for example, a hexamethylene, octamethylene or m-xylylene radical. Preferably the radicals R^2 and R^4 are identical.

R^3 is a (C_2-C_{40})alkylene, (C_3-C_{40})alkenylene, (C_5-C_{40})-cycloalkylene, arylene or (C_7-C_{40})aralkylene radical, preferably a (C_{30}-C_{40})alkylene, (C_{30}-C_{40})alkenylene, (C_{30}-C_{40})cycloalkylene, arylene or (C_{30}-C_{40})aralkylene radical, such as, for example, the radical between the two carboxylic acid groups of dimer acid. With particular preference R^3 is a C_{34} radical.

R^5 is preferably a (C_1-C_{22})alkyl, a hydroxyl or an alkoxypolyoxyalkylene radical.

R^6 is preferably a (C_1-C_{30})alkyl or a (C_3-C_{22})alkenyl radical, more preferably a (C_{12}-C_{30})alkyl or a (C_{12}-C_{22})-alkenyl radical and with very particular preference a (C_{12}-C_{20})alkyl or a (C_{12}-C_{20})alkenyl radical, such as, for example, a C_{17}-alkyl or a C_{17}-alkenyl radical.

R^7 is preferably a (C_1-C_{18})alkylene or a polyoxyalkylene radical, and
R^8 is a (C_1-C_{22})alkyl radical. X is preferably identical or different radicals O or NH, and Y is preferably one

or more of the groups NHCO and CONH.

The indices a and b are independently of one another a number from 1 to 19, more preferably from 2 to 7, and are preferably identical.

Particularly preferred embodiments of the invention relate to compounds of the general formula (I) with A = R^5 and B = $NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^5$, giving the general formula (II):

$$R^5-X-CO-(CH_2)_2-NR^1-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^5 \quad (II);$$

compounds of the general formula (I) with A = R^5 and B = $Y-R^6$, giving the general formula (III):

$$R^5-X-CO-(CH_2)_2-NR^1-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-Y-R^6 \quad (III);$$

and compounds of the general formula (I) with A = $R^6-Y-[R^4-Y-R^3-Y]_a-R^2-NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^7$ and B = $Y-R^6$, giving the general formula (IV):

$$R^6-Y-[R^4-Y-R^3-Y]_a-R^2-NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^7-X-CO-(CH_2)_2-NR^1-R^2-[Y-R^3-Y-R^4]_a-Y-R^6 \quad (IV)$$

Besides the amide-containing polymers, the present invention also provides a process for preparing amide-containing polymers of the general formula (I)

$$A-X-CO-(CH_2)_2-NR^1-R^2-[Y-R^3-Y-R^4)_a-B \quad (I)$$

and also their salts with carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids,
where
A is R^5 or $R^6-Y-[R^4-Y-R^3-Y]_b-R^2-NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^7$ and
B is $Y-R^6$ or $NR^1-(CH_2)_2-CO-X-R^5$, and where
R^1 is H, $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ and/or CONH-R′ with R′ = R^8 or

$-C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$,

R^2, R^3, R^4 and R^7 independently of one another are a (C_1-C_{40})alkylene, (C_3-C_{40})alkenylene, (C_5-C_{40})cycloalkylene, arylene, (C_7-C_{40})aralkylene or polyoxyalkylene radical or a polyester radical,

R^5 is H, a (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, (C_5-C_{12})-cycloalkyl, hydroxyalkyl or N,N'-dialkylamino radical, a hydroxyl, (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})cycloalkoxy, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene radical, or a (C_1-C_{22})-alkanol-, (C_5-C_{12})cycloalkanol-, (C_7-C_{12})aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_5-C_{12})cycloalkoxy-, or (C_7-C_{12})aralkoxy-polyoxyalkylene-started polyester,

R^6 is a (C_1-C_{30})alkyl, (C_3-C_{22})alkenyl, hydroxyalkyl, (C_4-C_{13})cycloalkyl, aryl or (C_7-C_{12})aralkyl radical,

R^8 is a (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, or (C_5-C_{12})-cycloalkyl radical, a (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})cycloalkoxy, or (C_7-C_{12})aralkoxy-polyoxyalkylene radical, a (C_1-C_{22})alkanol-, (C_5-C_{12})cycloalkanol-, or (C_7-C_{12})-aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_6-C_{12})cycloalkoxy-, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester,

X is identical or different radicals O, NH or NR^9,

R^9 is a (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, hydroxyalkyl, (C_5-C_{12})cycloalkyl radical,

Y is one or more of the following groups COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH, and

a and b independently of one another are a number from 1 to 19,

wherein

(A) one or more compounds of the general formulae (V) and (VIII)

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

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

are reacted with one or more compounds of the general formulae (VI) and (IX)

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

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

to form compounds with R^1 = hydrogen,

using 0.8 to 1.2 mol of $CH=CH_2$ groups in the compounds of the formulae (VI) and (IX) per mole of NH_2 groups in the compounds of the general formulae (V) and (VIII), and

(B) if R^1 in whole or in part is $(CH_2)_2$-CO-X-R^5 and/or CONH-R', the compounds from step (A) are reacted with
one or more compounds of the general formulae (VI) and (VII)

$$R^5\text{-X-CO-CH=CH}_2 \quad \text{(VI)}$$

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

using up to 1.2 mol of compounds of the general formula (VI) and/or (VII) per mole of NR^1 groups in the compounds from step (A),
and

(C) where the compounds of the general formula (I) are salts of carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids, a reaction of the compounds from step (A) or (B) with carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids takes place.

In one preferred embodiment

(A) one or more compounds of the general formula (V)

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

are reacted with one or more compounds of the general formula (VI)

$$R^5\text{-X-CO-CH=CH}_2 \quad \text{(VI)}$$

to form compounds with R^1 = hydrogen,
using 0.8 to 1.2 mol of $CH=CH_2$ groups in the compounds of the formula (VI) per mole of NH_2 groups in the compounds of the general formula (V), and

(B) if R^1 in whole or in part is $(CH_2)_2$-CO-X-R^5 and/or CONH-R', the compounds from step (A) are reacted with
one or more compounds of the general formulae (VI) and (VII)

$$R^5\text{-X-CO-CH=CH}_2 \quad \text{(VI)}$$

$R'-NCO$ (VII)

using up to 1.2 mol of compounds of the general formula (VI) and/or (VII) per mole of NR^1 groups in the compounds from step (A),

and

(C) where the compounds of the general formula (I) are salts of carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids, a reaction of the compounds from step (A) or (B) with carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids takes place.

In another preferred embodiment

(A) one or more compounds of the general formula (VIII)

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

are reacted with one or more compounds of the general formula (VI)

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

to form compounds with R^1 = hydrogen,

using 0.8 to 1.2 mol of $CH=CH_2$ groups in the compounds of the formula (VI) per mole of NH_2 groups in the compounds of the general formula (VIII), and

(B) if R^1 in whole or in part is $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ and/or CONH-R', the compounds from step (A) are reacted with

one or more compounds of the general formulae (VI) and (VII)

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

$R'-NCO$ (VII)

using up to 1.2 mol of compounds of the general formula (VI) and/or (VII) per mole of NR^1 groups in the compounds from step (A),

and

(C) where the compounds of the general formula (I) are salts of carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids, a reaction of the compounds from step (A) or (B) with carboxylic acids, phosphoric

esters and sulphonic acids takes place.

In a further preferred embodiment

(A) one or more compounds of the general formula (VIII)

$$H_2N\text{-}R^2\text{-}[Y\text{-}R^3\text{-}Y\text{-}R^4]_a\text{-}YR^6 \quad (VIII)$$

are reacted with one or more compounds of the general formula (IX)

$$H_2C{=}HC\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^7\text{-}X\text{-}CO\text{-}CH{=}CH_2 \quad (IX)$$

to form compounds with R^1 = hydrogen,
using 0.8 to 1.2 mol of $CH{=}CH_2$ groups in the compounds of the formula (IX) per mole of NH_2 groups in the compounds of the general formula (VIII), and

(B) if R^1 in whole or in part is $(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^5$ and/or CONH-R', the compounds from step (A) are reacted with
one or more compounds of the general formulae (VI) and (VII)

$$R^5\text{-}X\text{-}CO\text{-}CH{=}CH_2 \quad (VI)$$

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

using up to 1.2 mol of compounds of the general formula (VI) and/or (VII) per mole of NR^1 groups in the compounds from step (A),
and

(C) where the compounds of the general formula (I) are salts of carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids, a reaction of the compounds from step (A) or (B) with carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids takes place.

In the aforementioned preferred embodiments of the process of the invention, the amount of the compounds of the general formula (VI) that is specified in step (B) can be used in step (A), instead of step (B), in addition to the amount of the compounds of the general formula (VI) that is specified in step (A).

The reaction in step (A) is carried out preferably at a temperature of 60 to 100°C, more preferably at a temperature of 70 to 90°C.

The reaction in step (B), in the case of reaction with compounds of the general formula (VII), is carried out preferably at a temperature of 50 to 100°C, more preferably 60 to 80°C, and, in the case of reaction with a compound of the general formula (VI), is carried out at a temperature of preferably 60 to 100°C, more preferably 70 to 90°C.

In the text below, the process of the invention is elucidated using specific examples.

Compounds of the formula (II) with R^1 = -H, $-(CH_2)_2-CO-X-R^5$, -CONH-R′ with R′ = R^8 or $-C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$ can be prepared, for example, by reacting one or more compounds of the general formula (V):

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

where R^2, R^3 and R^4 independently of one another are a (C_2-C_{40})alkylene, (C_3-C_{40})alkenylene, (C_5-C_{40})cycloalkylene, arylene, (C_7-C_{40})aralkylene or polyoxyalkylene radical,
Y is one or more of the following groups COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH, and
a is a number from 1 to 19,

with one or more compounds of the general formula (VI):

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

where R^5 is H, a (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, (C_5-C_{12})cycloalkyl, hydroxyalkyl, or N,N′-dialkylamino radical, a hydroxyl, (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})cycloalkoxy, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene radical, the oxy-

alkylene radical being ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide, including mixtures thereof, and it being possible for parts of the oxyalkylene radical to be substituted by styrene oxide, or is a (C_1-C_{22})-alkanol-, (C_5-C_{12})cycloalkanol-, (C_7-C_{12})aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_5-C_{12})cycloalkoxy-, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester based, for example, on (C_1-C_{18})hydroxycarboxylic acids or on lactones such as β-propiolactone, δ-valerolactone, ε-caprolactone or (C_1-C_6)alkyl-substituted ε-caprolactone, including mixtures thereof, for example,
X is O, NH or NR^9, and
R^9 is (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, hydroxyalkyl, (C_5-C_{12})cycloalkyl radical

and subsequently reacting the product, where appropriate, with compounds of the general formula (VII):

R′-NCO (VII)

where R′ is R^8 or $-C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$ and
R^8 is a (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, or (C_5-C_{12})-cycloalkyl radical, a (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})cycloalkoxy, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene radical, the oxyalkylene radical being ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide, including mixtures thereof, and parts of the oxyalkylene radical being substituted, where appropriate, by styrene oxide, is a (C_1-C_{22})-alkanol-, (C_5-C_{12})cycloalkanol-, or (C_7-C_{12})aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_6-C_{12})cycloalkoxy-, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester based, for example, on (C_1-C_{18})hydroxycarboxylic acids or on lactones such as β-propiolactone, δ-valerolactone, ε-caprolactone or (C_1-C_6)alkyl-substituted ε-caprolactone, including mixtures thereof, for example.

The intermediates (V) of the invention are obtainable,

for example, by reacting polycarboxylic acids, preferably dicarboxylic acids, and/or dicarboxylic anhydrides, with diamines, the ratio of diamine to polycarboxylic acid being 2:1 to 20:19, more preferably 3:2 to 8:7.

The diamines are preferably aliphatic and araliphatic primary diamines, such as ethylenediamine, neopentanediamine, 1,2- and 1,3-propanediamine, 1,4-butanediamine, 1,5-pentanediamine, 1,6-hexamethylenediamine (also as a solution in water), 1,8-octamethylenediamine, 1,12-dodecamethylenediamine, cyclohexyldiamine, 4,4'-diaminodicyclohexylmethane, 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethane, isophoronediamine, 4,7-dioxadecane-1,10-diamine, 4,11-dioxatetradecane-1,14-diamine, 4,7,10-trioxadecane-1,13-diamine, polyoxyalkylenediamines which contain ethylene oxide and/or propylene oxide groups, arranged randomly or blockwise, possess a number-average molecular weight of 148 to 4000 g/mol and are obtainable for example as Jeffamine® D and Jeffamine® ED from Huntsman, polytetrahydrofurandiamines, and also para- and meta-xylylenediamine. Preference is given to using 1,6-hexamethylenediamine, 1,8-octamethylenediamine and meta-xylylenediamine. It is likewise possible to use amines of the type H_2N-R-NR-R-NH_2, R independently being (C_1-C_{18})alkyl or (C_1-C_4)alkoxy. One example of such is N,N'-bis(3-aminopropyl)methylamine. Alternatively it is possible to use dihydrazides such as, for example, oxalic dihydrazide, succinic dihydrazide or adipic dihydrazide. The use of mixtures of the diamines, including mixtures with the dihydrazides as well, is likewise possible. The diamines can also be used as carbonate compounds, which in the condensation reaction react with the polycarboxylic acids with elimination of water and of CO_2 to form the amide moieties preferred in accordance with the invention.

The polycarboxylic acids are preferably aliphatic, cycloaliphatic or aromatic, linear or branched, saturated or unsaturated dicarboxylic acids having at least 2, more preferably 3 to 40, C atoms. Examples of such polycarboxylic acids are adipic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, pimelic acid, suberic acid, sebacic acid, azelaic acid, undecanedioic acid, 1,11-undecanedicarboxylic acid, dodecanedioic acid, hexadecanedioic acid, docosanedioic acid, maleic acid, fumaric acid, terephthalic acid or isophthalic acid, used alone or in mixtures. Acid anhydrides such as maleic anhydride, glutaric anhydride, phthalic anhydride and succinic anhydride, which where appropriate are modified with alkyl or alkylene groups, such as dodecenylsuccinic anhydride, for example, are likewise included in the invention. Polymeric polycarboxylic acids such as the dicarboxylic acid of polybutadiene, for example, can also be used, as can hydroxy-functional polycarboxylic acids such as tartaric acid, citric acid and hydroxyphthalic acid, for example. Oxydicarboxylic acids such as 3,6,9-trioxyundecanedioic acid and polyglycoldioic acid are likewise included. Dimerized fatty acids, known to the skilled person as dimer acids, having a carbon length of 36 C atoms, are especially preferred. These dimer acids may contain not only a low monomer content (typically < 8 per cent by weight) but also a fraction of not more than 25 per cent by weight of trimer acid.

The polycarboxylic acids can be replaced partly by diisocyanates and the diamines partly by diols, in which case there may be ester, urethane and/or urea groups alongside the preferred amide moieties in the compounds of the general formula (V).

The diols, alone or in mixtures, are preferably polyoxyalkylene diols, polyoxyalkenyl diols, which where appropriate are modified with (C_1-C_4)alkyl and/or

alkoxy groups, polyester diols, mixed polyesterpolyoxyalkylene diols, polylactone diols, mixed polyoxyalkylenepolylactone diols, polycarbonate diols, polyolefin diols, polyacrylate diols, alkoxylated bisphenol A diols, diols of the α,ω-dihydroxyalkylenesiloxane type, and alkoxylated compounds thereof having an average molecular weight M_n of 250 to 5000 g/mol.

As diisocyanates it is possible with preference to use aliphatic, cycloaliphatic and aromatic diisocyanates or mixtures thereof. Examples of such diisocyanates are tetramethylene 1,4-diisocyanate, hexamethylene 1,6-diisocyanate, 2,2,4-trimethylhexamethylene 1,6-diisocyanate, decamethylene 1,10-diisocyanate, cyclohexylene 1,4-diisocyanate, phenylene p-diisocyanate, phenylene m-diisocyanate, tolylene 2,6-diisocyanate, tolylene 2,4-diisocyanate and mixtures thereof, xylylene p- and m-diisocyanate, naphthylene 1,5-diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, 3,3'-dimethyl-4,4'-bisphenylene diisocyanate, 3,3'-dimethyldiisocyanatodiphenylmethane, the isomer mixtures of 2,4'- and 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane, and C_{36} dimer diisocyanate.

Compounds of the general formula (V) are prepared under conditions of the kind known to the skilled person. The reaction temperature for the condensation reaction of the dicarboxylic acids with diamines or diols is preferably 100 to 250°C, more preferably 140 to 200°C. The ratio of diamine and polycarboxylic acid is chosen such that for n equivalents of polycarboxylic acid (n + 1) equivalents of diamine are used, so that the condensation product has an amine number of preferably 5 to 180 and more preferably of 15 to 100, based on 100% active substance.

Compounds of the general formula (VI) that are used are

preferably, if X is O, acrylic acid and also its salts, such as sodium acrylate, potassium acrylate or ammonium acrylate, for example, and acrylic acid alkyl esters of linear, branched or cycloaliphatic alcohols having 1 to 22 C atoms, such as, for example, methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propyl acrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, isobutyl acrylate, *tert*-butyl acrylate, pentyl acrylate, hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, n-octyl acrylate, isooctyl acrylate, 3,5,5-trimethylhexyl acrylate, octyldecyl acrylate, isodecyl acrylate, lauryl acrylate, tridecyl acrylate, C16/C18 alkyl acrylate, stearyl acrylate, behenyl acrylate, cyclohexyl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, 2-norbornyl acrylate, isobornyl acrylate, dicyclopentadienyl acrylate, dihydrodicyclopentadienyl acrylate and benzyl acrylate. Likewise included are acrylic acid aryl esters such as, for example, phenyl acrylate or 2-phenoxyethyl acrylate. The use of acrylic acid hydroxyalkyl esters of linear, branched or cycloaliphatic diols having 2 to 36 C atoms, such as 2-hydroxyethyl acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate or 4-hydroxybutyl acrylate, for example, is likewise possible, as is the use of caprolactone- and/or valerolactone-modified hydroxyalkyl acrylates having an average molecular weight M_n of 220 to 1200, the hydroxy acrylates being derived preferably from linear, branched or cycloaliphatic diols having 2 to 8 C atoms. Polyoxyalkylene acrylates, such as polyoxyethylene acrylates, polyoxypropylene acrylates or polyoxybutylene acrylates, mixed polyoxyethylene-polyoxypropylene acrylates or mixtures of polyoxyethylene acrylates and polyoxypropylene acrylates with higher-homologous oxyalkylene acrylates or with styrene oxide, having 5 to 100 C atoms, find use not only as OH-functional compounds but also as compounds capped by alkyl, allyl or aralkyl with 1 to 22 C atoms, such as, for example, methoxy-, ethoxy-, lauroxy- or stearoxy-polyoxyethylene acrylate, octoxy-, stearoxy- or allyl-

oxypolyoxyethylene-polyoxypropylene acrylate or nonylphenoxypolyoxyalkylene acrylate. Aminoalkyl acrylates such as N,N-dimethylaminoethyl acrylate or N,N'-dimethylaminopropyl acrylate, for example, may likewise be used.

Where X in the compounds of the general formula (VI) is NH, it is possible, as well as acrylamide, to use substituted acrylamides as well, such as tert-butyl acrylamide, isopropylacrylamide, N-methylolacrylamide, N-butoxymethylacrylamide, N-isobutoxymethylacrylamide, N,N'-dimethylaminopropylacrylamide, phenylacrylamide and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulphonic acid (AMPS), and its salts. If X is NR, then, for example, N,N'-dimethylacrylamide is employed. Mixtures of the individual acrylic esters with one another and together with the acrylamides are likewise in accordance with the invention.

Suitable compounds of the general formula (VII) include preferably the following monoisocyanates: methyl isocyanate, ethyl isocyanate, propyl isocyanate, n-butyl isocyanate, tert-butyl isocyanate, isobutyl isocyanate, pentyl isocyanate, neopentyl isocyanate, 2-ethylhexyl isocyanate, octyl isocyanate, cyclohexyl isocyanate, phenyl isocyanate, tolyl isocyanate, 1-naphthyl isocyanate, 2-naphthyl isocyanate, stearyl isocyanate and also the isocyanate-containing monoadducts known from US 6,420,466 of the general formula $OCN-C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$, where R^8 is preferably a (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, or (C_5-C_{12})cycloalkyl radical, a (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})cycloalkoxy or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene radical, the oxyalkylene radical being ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide, including mixtures thereof, and it being possible for parts of the oxyalkylene radical to be substituted by styrene oxide, or is a (C_1-C_{22})alkanol-, (C_5-C_{12})cycloalkanol-, $(C_7-$

C_{12})aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_5-C_{12})cycloalkoxy-, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester based, for example, on (C_1-C_{18})hydroxycarboxylic acids or on lactones such as, for example, β-propiolactone, δ-valerolactone, ε-caprolactone or (C_1-C_6)alkyl-substituted ε-caprolactone, including mixtures thereof. The individual monoisocyanates can also be used in mixtures.

The addition reaction between the compounds of the general formula (V) and (VI) is carried out preferably at a reaction temperature of 60 to 100°C, more preferably of 70 to 90°C. The ratio between (V) and (VI) is chosen such that per mole of compound (V), if R^1 in compound (II) is H, use is made of preferably 1.8 mol to 2.2 mol, more preferably 1.9 mol to 2.1 mol and very preferably 2 mol of the compound of the general formula (VI) and, where R^1 in compound (II) is $-(CH_2)_2-CO-X-R^5$, use is made of preferably 3.8 mol to 4.2 mol, more preferably 3.9 mol to 4.1 mol and very preferably 4 mol of compound (VI). Where R^1 in compound (II) = $-(CH_2)_2-CO-X-R^5$, the acrylic esters and acrylamides can be added individually or in mixtures simultaneously or successively to compound (V). The reaction can be carried out in the presence or absence of solvents. Suitable solvents are all aliphatic, aromatic, protic and aprotic solvents, such as methoxypropyl acetate, cyclohexane, toluene, xylene, higher-boiling alkylbenzenes or isoparaffins, N-methylpyrrolidone or N-ethylpyrrolidone, and also alcohols such as ethanol, propanol, isobutanol or glycols such as butyl glycol, for example. Mixtures of solvents can also be used.

Where R^1 in the compound of the general formula (II) is CONH-R', with R' being R^8 or $C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$, preferably 1.8 mol to 2.2 mol, more preferably 1.9 mol to 2.1 mol, very preferably 2 mol of the compound of the general formula (VII) is added to 1 mol of the

adduct of compound (V) and (VI), at a reaction temperature of 50 to 100°C, more preferably of 60 to 80°C. The monoisocyanates may be the same or different. This reaction can be carried out with or without catalyst. Suitable catalysts include not only organotin compounds such as dibutyltin dilaurate (DBTL), for example, but also tertiary amines such as diazabicyclo-[2.2.2]octane (DABCO), for example. The reaction can be carried out with or without solvent. Suitable solvents are all aliphatic, aromatic, and aprotic solvents, such as methoxypropyl acetate, cyclohexane, toluene, xylene, higher-boiling alkylbenzenes or isoparaffins, N-methyl-pyrrolidone or N-ethylpyrrolidone, for example. Mixtures of solvents can also be used.

Compounds of the general formula (III)

$$R^5\text{-}X\text{-}CO\text{-}(CH_2)_2\text{-}NR^1\text{-}R^2\text{-}[Y\text{-}R^3\text{-}Y\text{-}R^4]_a\text{-}Y\text{-}R^6 \quad (III)$$

in which R^1 is H, $(CH_2)_2$-CO-X-R^5 or CONH-R′ and R′ is R^8 or $C_6H_3(CH_3)$-NHCOO-R^8

can be prepared, for example, by reacting one or more compounds of the general formula (VIII):

$$H_2N\text{-}R^2\text{-}[Y\text{-}R^3\text{-}Y\text{-}R^4]_a\text{-}Y\text{-}R^6 \quad (VIII)$$

where R^2, R^3 and R^4 independently of one another are a $(C_2\text{-}C_{40})$alkylene, $(C_3\text{-}C_{40})$alkenylene, $(C_5\text{-}C_{40})$cyclo-alkylene, arylene, $(C_7\text{-}C_{40})$aralkylene or polyoxyalkylene radical, the oxyalkylene radical being ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide, including mixtures thereof, and it being possible for parts of the oxyalkylene radical to be substituted by styrene oxide, or are a polyester radical based on, for example, $(C_1\text{-}C_{18})$hydroxycarboxylic acids or lactones such as β-propiolactone, δ-valerolactone, ε-caprolactone or $(C_1\text{-}C_6)$alkyl-substituted ε-caprolactone, including

mixtures thereof, for example,
Y is one or more of the following groups COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH, and
a is a number from 1 to 19, and
R^6 is a (C_1-C_{30})alkyl, (C_3-C_{22})alkenyl, hydroxyalkyl, (C_4-C_{13})cycloalkyl, aryl or (C_7-C_{12})aralkyl radical,

with one or more compounds of the general formula (VI):

$$R^5\text{-}X\text{-}CO\text{-}CH{=}CH_2 \quad (VI)$$

where R^5 is H, a (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, (C_5-C_{12})cycloalkyl, hydroxyalkyl, or N,N'-dialkylamino radical, a hydroxyl, (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})cycloalkoxy, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene radical, the oxyalkylene radical being ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide, including mixtures thereof, and it being possible for parts of the oxyalkylene radical to be substituted by styrene oxide, or is a (C_1-C_{22})-alkanol-, (C_5-C_{12})cycloalkanol-, (C_7-C_{12})aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_5-C_{12})cycloalkoxy-, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester based, for example, on (C_1-C_{18})hydroxycarboxylic acids or on lactones such as β-propiolactone, δ-valerolactone, ε-caprolactone or (C_1-C_6)alkyl-substituted ε-caprolactone, including mixtures thereof, for example,
X is O, NH or NR^9, and
R^9 is (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, hydroxyalkyl, (C_5-C_{12})cycloalkyl radical

and subsequently reacting the product, where appropriate, with compounds of the general formula (VII):

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

where R' is R^8 or $-C_6H_3(CH_3)$-NHCOO-R^8 and
R^8 is a (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, or (C_5-C_{12})-

cycloalkyl radical, a (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})-cycloalkoxy, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene radical, the oxyalkylene radical being ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide, including mixtures thereof, and parts of the oxyalkylene radical being substituted, where appropriate, by styrene oxide, is a (C_1-C_{22})alkanol-, (C_5-C_{12})cycloalkanol-, or (C_7-C_{12})-aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_6-C_{12})cycloalkoxy-, or a (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester based, for example, on (C_1-C_{18})hydroxycarboxylic acids or on lactones such as β-propiolactone, δ-valerolactone, ε-caprolactone or (C_1-C_6)-alkyl-substituted ε-caprolactone, including mixtures thereof, for example.

The intermediates of the invention of the general formula (VIII) are prepared under conditions of the kind known to the skilled person and are obtainable, for example, by reacting a mixture of monocarboxylic and polycarboxylic acids, preferably dicarboxylic acids, and/or dicarboxylic anhydrides, with diamines, preferably at temperatures of 100 to 250°C, more preferably 140 to 200°C, with elimination of water. Compounds of the general formula (VIII) can be prepared preferentially by first reacting the dicarboxylic acid and/or the dicarboxylic anhydride with the diamine at temperatures of 100 to 250°C, more preferably 140 to 200°C, with elimination of water, to form the condensation product of the general formula (V), having an amine number of preferably 5 to 180 and more preferably of 15 to 100, based on 100% active substance, and then, at temperatures of 100 to 250°C, more preferably 140 to 200°C, reacting compound (V) with the monocarboxylic acid, with elimination of water, to give compound (VIII), this condensation product having an amine number of preferably 3 to 80 and more preferably of 8 to 50, based on 100% active substance. The ratio of diamine to polycarboxylic acid

to monocarboxylic acid is 3:2:1 to 20:19:1, more preferably 3:2:1 to 8:7:1.

The monocarboxylic and/or polycarboxylic acids can be replaced in part by monoisocyanates and diisocyanates, and the diamines can be replaced in part by diols, in which case there are ester, urethane and/or urea groups alongside the preferred amide moieties in the compounds of the general formula (VIII).

The monocarboxylic acids are saturated, mono- to polyunsaturated, linear and branched aliphatic carboxylic acids such as, for example, acetic acid, propionic acid, butyric acid, isobutyric acid, valeric acid, isovaleric acid, caproic acid, oenanthic acid, caprylic acid, pelargonic acid, capric acid, undecanoic acid, lauric acid, tridecanoic acid, myristic acid, pentadecanoic acid, palmitic acid, margaric acid, stearic acid, nonadecanoic acid, arachidic acid, behenic acid, lignoceric acid, cerotinic acid, melissic acid, lauroleic acid, myristoleic acid, palmitoleic acid, petroselinic acid, oleic acid, elaidic acid, vaccenic acid, erucic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidonic acid, clupanodonic acid, ricinenic acid, α-eleostearic acid, α-parinaric acid, coconut oil fatty acid, palm-kernel oil fatty acid, coconut/palm-kernel oil fatty acid, palm oil fatty acid, cotton oil fatty acid, peanut oil fatty acid, soya oil fatty acid, sunflower oil fatty acid, rapeseed oil fatty acid and tallow fatty acid. Also used are ketocarboxylic acids such as licanic acid, for example, and aromatic monocarboxylic acids such as benzoic acid, for example. Representatives of the hydroxycarboxylic acids that may be mentioned include, for example, glycolic acid, 5-hydroxyvaleric acid, 6-hydroxycaproic acid, ricinoleic fatty acid, 12-hydroxystearic acid, 12-hydroxydodecanoic acid, 5-hydroxydodecanoic acid, 5-hydroxydecanoic acid or 4-hydroxydecanoic acid.

Mixtures of the monocarboxylic acids can also be used. The addition reaction between the compounds of the general formulae (VIII) and (VI) is carried out preferably at a reaction temperature of 60 to 100°C, more preferably of 70 to 90°C. The ratio between the compounds of the general formulae (VIII) and (VI) is preferably selected such that for each mole of compound of the general formula (VIII), if R^1 in the compound is H, use is made of 0.8 mol to 1.2 mol, more preferably 0.9 mol to 1.1 mol and very preferably 1 mol of compound of the general formula (VI) and, where R^1 in the compound of the general formula (III) is $(CH_2)_2$-CO-X-R^5, use is made of preferably 1.8 mol to 2.2 mol, more preferably 1.9 mol to 2.1 mol and very preferably 2 mol of compound (VI). Where R^1 in compound (III) is $(CH_2)_2$-CO-X-R^5, the acrylic esters and acrylamides can be added individually or in mixtures simultaneously or successively to the compound of the general formula (VIII). The reaction can be carried out with or without solvent. Suitable solvents are all aliphatic, aromatic, protic and aprotic solvents, such as methoxypropyl acetate, cyclohexane, toluene, xylene, higher-boiling alkylbenzenes or isoparaffins, for example. N-Methylpyrrolidone or N-ethylpyrrolidone, but also alcohols such as ethanol, propanol, isobutanol or glycols such as butyl glycol, for example, are likewise suitable. Mixtures of solvents can also be used.

Where R^1 in the compounds of the formula (III) is CONH-R′, with R′ = R^8 or $C_6H_3(CH_3)$-NHCOO-R^8, preferably 0.8 mol to 1.2 mol, more preferably 0.9 mol to 1.1 mol and very preferably 1 mol of the compound of the general formula (VII) is added per mole of the adduct of the compounds of the general formulae (VIII) and (VI), preferably at a reaction temperature of preferably 50 to 100°C, more preferably 60 to 80°C. The monoisocyanates may be the same or different. The reaction can be carried out with or without catalyst.

Suitable catalysts include not only organotin compounds such as DBTL, for example, but also tertiary amines such as DABCO, for example. This reaction can be carried out with or without solvent. Suitable solvents are all aliphatic, aromatic and aprotic solvents such as, for example, methoxypropyl acetate, cyclohexane, toluene, xylene, higher-boiling alkylbenzenes or isoparaffins, N-methylpyrrolidone or N-ethylpyrrolidone. Mixtures of solvents can also be used.

Compounds of the general formula (IV)

$$R^6\text{-}Y\text{-}[R^4\text{-}Y\text{-}R^3\text{-}Y]_a\text{-}R^2\text{-}NR^1\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^7\text{-}X\text{-}CO\text{-}(CH_2)_2\text{-}NR^1\text{-}R^2\text{-}[Y\text{-}R^3\text{-}Y\text{-}R^4]_a\text{-}Y\text{-}R^6 \quad (IV)$$

with R^1 = -H, $-(CH_2)_2$-CO-X-R^5 , -CONH-R′ with R′ = R^8 or $-C_6H_3(CH_3)$-NHCOO-R^8

can be prepared, for example, by reacting one or more compounds of the general formula (VIII):

$$H_2N\text{-}R^2\text{-}[Y\text{-}R^3\text{-}Y\text{-}R^4]_a\text{-}Y\text{-}R^6 \quad (VIII)$$

where R^2, R^3 and R^4 independently of one another are a $(C_2\text{-}C_{40})$alkylene, $(C_3\text{-}C_{40})$alkenylene, $(C_5\text{-}C_{40})$cycloalkylene, arylene, $(C_7\text{-}C_{40})$aralkylene or polyoxyalkylene radical, the oxyalkylene radical being ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide, including mixtures thereof, and it being possible for parts of the oxyalkylene radical to be substituted by styrene oxide, or are a polyester radical based on, for example, $(C_1\text{-}C_{18})$hydroxycarboxylic acids or lactones such as β propiolactone, δ-valerolactone, ε-caprolactone or $(C_1\text{-}C_6)$alkyl-substituted ε-caprolactone, including mixtures thereof, for example,
Y is one or more of the following groups COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH, and
a is a number from 1 to 19, and

R^6 is a (C_1-C_{30})alkyl, (C_3-C_{22})alkenyl, hydroxyalkyl, (C_4-C_{13})cycloalkyl, aryl or (C_7-C_{12})aralkyl radical,

with one or more compounds of the general formula (IX):

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

where R^7 is a (C_1-C_{18})alkylene, (C_3-C_{18})alkenylene, (C_5-C_{12})cycloalkylene, arylene, (C_7-C_{15})aralkylene or polyoxyalkylene radical, the oxyalkylene radical being ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide, including mixtures thereof, and it being possible for parts of the oxyalkylene radical to be substituted by styrene oxide, or is a polyester radical based, for example, on (C_1-C_{18})hydroxycarboxylic acids or on lactones such as β-propiolactone, δ-valerolactone, ε-caprolactone or (C_1-C_6)alkyl-substituted ε-caprolactone, including mixtures thereof, for example,
X is O, NH or NR^9, and
R^9 is (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, hydroxyalkyl, (C_5-C_{12})cycloalkyl radical

and subsequently reacting the product, where appropriate

(a) with one or more compounds of the general formula (VI):

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

where R^5 is H, a (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, (C_5-C_{12})cycloalkyl, hydroxyalkyl, or N,N'-dialkylamino radical, a hydroxyl, (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})cycloalkoxy, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene radical, the oxyalkylene radical being ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide, including mixtures thereof, and it being possible for parts of the oxyalkylene radical to be substituted by styrene oxide, or is a (C_1-C_{22})-

alkanol-, (C_5-C_{12})cycloalkanol-, (C_7-C_{12})aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_5-C_{12})cycloalkoxy-, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester based, for example, on (C_1-C_{18})hydroxycarboxylic acids or on lactones such as β-propiolactone, δ-valerolactone, ε-caprolactone or (C_1-C_6)alkyl-substituted ε-caprolactone, including mixtures thereof, for example,
X is O, NH or NR^9, and
R^9 is (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, hydroxyalkyl, (C_5-C_{12})cycloalkyl radical

and/or

(b) one or more compounds of the general formula (VII):

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

where R′ is R^8 or $-C_6H_3(CH_3)-NHCOO-R^8$ and
R^8 is a (C_1-C_{22})alkyl, aryl, (C_7-C_{12})aralkyl, or (C_5-C_{12})-cycloalkyl radical, a (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})cycloalkoxy, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene radical, the oxyalkylene radical being ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide, including mixtures thereof, and parts of the oxyalkylene radical being substituted, where appropriate, by styrene oxide, is a (C_1-C_{22})alkanol-, (C_5-C_{12})cycloalkanol-, or (C_7-C_{12})-aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_6-C_{12})cycloalkoxy-, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester based, for example, on (C_1-C_{18})hydroxycarboxylic acids or on lactones such as β-propiolactone, δ-valerolactone, ε-caprolactone or (C_1-C_6)-alkyl-substituted ε-caprolactone, including mixtures thereof, for example.

The compounds of the general formula (IX), if X is O, are preferably diacrylates of linear, branched or cycloaliphatic diols having 2 to 36 C atoms, such as, for example, ethanediol diacrylate, 1,3-butanediol

diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1,10-decanediol diacrylate or 2,2-dimethyl-1,3-propanediol diacrylate. Oligo- and polyoxyalkylene diacrylates having 10 to 100 C atoms such as, for example, diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, dipropylene glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, polyoxyethylene diacrylate, polyoxypropylene diacrylate, polyoxybutylene diacrylate, polyoxyethylene-polyoxybutylene diacrylate, polyoxypropylene-polyoxybutylene diacrylate, polyoxyethylene-polyoxypropylene-polyoxyethylene diacrylate are likewise included, as are urethane diacrylate, bisphenol A epoxide diacrylate, ethoxylated and/or propoxylated bisphenol A diacrylate having 1 to 15 alkoxy groups, and ethoxylated or propoxylated 2,2-dimethyl-1,3-propanediol diacrylate. Polyester diacrylates such as, for example, polylactone diacrylates based on caprolactone and/or valerolactone, and mixed polyether-polyester diacrylates, are likewise useful as compounds of the general formula (IX).

Where X is NH it is preferred to use bisacrylamides such as, for example, N,N'-methylenebisacrylamide or N,N'-(1,2-dihydroxyethylene)bisacrylamide. The diacrylates can also be used in mixtures with one another or together with the bisacrylamides, and it is likewise possible to use small amounts of triacrylates such as, for example, trimethylolpropane triacrylate or alkoxylated trimethylolpropane triacrylate.

The addition reaction between the compounds of the general formula (VIII) and (IX) is carried out preferably at a reaction temperature of 60 to 100°C, more preferably of 70 to 90°C. The ratio between the compounds of the general formulae (VIII) and (IX) is preferably selected such that for each mole of compound of the general formula (IX), if R^1 in that compound is

H, use is made of preferably 1.8 mol to 2.2 mol, more preferably 1.9 mol to 2.1 mol and very preferably 2 mol of compound (VIII). If R^1 in the compound of the general formula (IV) is $(CH_2)_2$-CO-X-R^5, then preferably 1.8 mol to 2.2 mol, more preferably 1.9 mol to 2.1 mol and very preferably 2 mol of compound (VI) are used per preferably 1 mole of the adduct of the compounds of the general formulae (VIII) and (IX), at a reaction temperature of preferably 60 to 100°C, more preferably 70 to 90°C. The reaction can be carried out with or without solvent. Suitable solvents are all aliphatic, aromatic, protic and aprotic solvents, such as methoxypropyl acetate, cyclohexane, toluene, xylene, higher-boiling aromatics or isoparaffins. N-Methylpyrrolidone or N-ethylpyrrolidone, but also alcohols such as ethanol, propanol, isobutanol or glycols such as butyl glycol, for example, are likewise suitable. Mixtures of solvents can also be used.

Where R^1 in the compounds of the general formula (IV) is CONH-R', with R' = R^8 or -$C_6H_3(CH_3)$-NHCOO-R^8, preferably 1.8 mol to 2.2 mol, more preferably 1.9 mol to 2.1 mol and very preferably 2 mol of the compound of the general formula (VII) is added per preferably 1 mole of the adduct of the compounds of the general formulae (VIII) and (IX), at a reaction temperature of preferably 50 to 100°C, more preferably of 60 to 80°C. The monoisocyanates may be the same or different. This reaction can be carried out with or without catalyst. Suitable catalysts include not only organotin compounds such as DBTL, for example, but also tertiary amines such as DABCO, for example. This reaction can be carried out with or without solvent. Suitable solvents are all aliphatic, aromatic and aprotic solvents such as, for example, methoxypropyl acetate, cyclohexane, toluene, xylene, higher-boiling alkylbenzenes or isoparaffins, N-methylpyrrolidone or N-ethylpyrrolidone. Mixtures of solvents can also be used.

The present invention further provides for the use of the amide-containing polymers of the invention, or of the amide-containing polymers obtained by the process of the invention, as rheology control additives, especially in solvent-borne and solvent-free coating materials based on binders such as, for example, polyurethanes (1K and 2K), polyacrylates, polyester resins, alkyd resins and epoxy resins, PVC plastisols and PVC organosols, epoxide-based coatings and unsaturated polyester resins. By coating materials it is also possible to comprehend nail varnishes, of the kind described for example in patent US 6,156,325.

The amount in which the amide-containing polymers of the invention are used is typically 0.05% to 5.0% by weight of active substance, preferably 0.1% to 3.0% by weight of active substance and more preferably 0.2% to 2.0% by weight of active substance, based on the weight of the overall formulation.

The invention further provides cured and uncured polymer compositions comprising one or more of the amide-containing polymers of the invention and/or of the amide-containing polymers obtained by the process of the invention.

EXAMPLES

Example 1:
A 1-litre 3-necked flask with stirrer, water separator and thermometer is charged in succession with 226.4 g (0.4 mol) of Pripol™ 1006 dimer acid (dimerized fatty acid, hydrogenated, Uniqema), 69.6 g (0.6 mol) of hexamethylenediamine and 127 g of Shellsol A (high-boiling aromatic hydrocarbon, Shell Chemicals) and this initial charge is heated slowly at 170°C. The water which is slowly liberated during the reaction is

separated off azeotropically via the water separator. The condensation product possesses an amine number of approximately 54. Thereafter the reaction mixture is cooled to 50°C.

Example 2:

A 1-litre 3-necked flask with stirrer, water separator and thermometer is charged in succession with 226.4 g (0.4 mol) of Pripol™ 1006 dimer acid (Uniqema), 55.7 g (0.48 mol) of hexamethylenediamine and 121 g of Shellsol D40 (dearomatized hydrocarbon, Shell Chemicals) and this initial charge is heated slowly at 170°C. The water which is slowly liberated during the reaction is separated off azeotropically via the water separator. The condensation product possesses an amine number of approximately 23. Thereafter the reaction mixture is cooled to 50°C.

Example 3:

A 1-litre 3-necked flask with stirrer, water separator and thermometer is charged in succession with 226.4 g (0.4 mol) of Pripol™ 1006 dimer acid (Uniqema), 69.6 g (0.6 mol) of hexamethylenediamine and 152 g of Shellsol D40 and this initial charge is heated slowly at 170°C. The water which is slowly liberated during the reaction is separated off azeotropically via the water separator. The condensation product possesses an amine number of approximately 51. Subsequently 57.6 g (0.2 mol) of tall oil fatty acid (mixture of monocarboxylic acids with a high oleic and linoleic acid content and about 2% of resin acids (abietic acid), Arizona Chemical GmbH) are added and the water which is liberated during this reaction is separated off azeotropically via the water separator. This condensation product possesses an amine number of approximately 23. Thereafter the reaction mixture is cooled to 50°C.

Example 4:

A 1-litre 3-necked flask with stirrer, water separator and thermometer is charged in succession with 232 g (0.4 mol) of Pripol™ 1017 dimer acid (dimerized fatty acid, unsaturated, Uniqema), 55.7 g (0.48 mol) of hexamethylenediamine and 133 g of Cobersol B 60 (isoparaffinic hydrocarbon mixture, C9-C12 isoalkanes, Cölner Benzin-Raffinerie) and this initial charge is heated slowly at 170°C. The water which is slowly liberated during the reaction is separated off azeotropically via the water separator. The condensation product possesses an amine number of approximately 22. Subsequently 22.8 g (0.08 mol) of stearic acid are added and the water which is liberated during this reaction is separated off azeotropically via the water separator. This condensation product possesses an amine number of approximately 10.5. Thereafter the reaction mixture is cooled to 50°C.

Example 5:

A 1-litre 3-necked flask with stirrer, water separator and thermometer is charged in succession with 214.5 g (0.375 mol) of Empol® 1062 dimer acid (distilled dimerized fatty acid, partially hydrogenated, Cognis), 68.1 g (0.5 mol) of m-xylylenediamine and 121 g of Cobersol B 60 and this initial charge is heated slowly at 170°C. The water which is slowly liberated during the reaction is separated off azeotropically via the water separator. The condensation product possesses an amine number of approximately 35. Thereafter the reaction mixture is cooled to 50°C.

Example 6:

A 1-litre 3-necked flask with stirrer, water separator and thermometer is charged in succession with 146 g (1 mol) of adipic acid, 180 g (1.25 mol) of octamethylenediamine and 140 g of Shellsol A and this initial charge is heated slowly at 170°C. The water

which is slowly liberated during the reaction is separated off azeotropically via the water separator. The condensation product possesses an amine number of approximately 63. Thereafter the reaction mixture is cooled to 50°C.

Example 7:

A 500 ml 3-necked flask with stirrer, reflux condenser and thermometer is charged in succession with 150.9 g (0.075 mol) of the condensation product from Example 1 and 17 g (0.15 mol) of N-isopropylacrylamide and this initial charge is heated to 80°C. The reaction mixture is stirred for 3 hours. Then the product is diluted with isobutanol to 40% solids.

Example 8:

A 500 ml 3-necked flask with stirrer, reflux condenser and thermometer is charged in succession with 143.4 g (0.03 mol) of the condensation product from Example 2 and 13 g (0.06 mol) of isodecyl acrylate and this initial charge is heated to 80°C. The reaction mixture is stirred for 3 hours. Then the product is diluted with isobutanol to 40% solids.

Example 9:

A 500 ml 3-necked flask with stirrer, reflux condenser and thermometer is charged in succession with 143.4 g (0.03 mol) of the condensation product from Example 2 and 16 g (0.06 mol) of polyoxyethylene 200 acrylate (Blemmer® AE 200, NOF) and this initial charge is heated to 80°C. The reaction mixture is stirred for 3 hours. Then the product is diluted with isobutanol to 40% solids.

Example 10:

A 500 ml 3-necked flask with stirrer, reflux condenser and thermometer is charged in succession with 143.8 g (0.06 mol) of the condensation product from Example 3

and 15 g (0.03 mol) of polyoxyethylene 400 diacrylate (Sartomer™ 344, Cray Valley) and this initial charge is heated to 80°C. The reaction mixture is stirred for 3 hours. Then the product is diluted with isobutanol to 40% solids.

Example 11:

A 500 ml 3-necked flask with stirrer, reflux condenser and thermometer is charged in succession with 143.8 g (0.06 mol) of the condensation product from Example 3 and 4.6 g (0.03 mol) of N,N'-methylenebisacrylamide and this initial charge is heated to 80°C. The reaction mixture is stirred for 3 hours. Then the product is diluted with isobutanol to 40% solids.

Example 12:

A 500 ml 3-necked flask with stirrer, reflux condenser and thermometer is charged in succession with 154.97 g (0.03 mol) of the condensation product from Example 4 and 18 g (0.03 mol) of polyoxyethylene 400 acrylate (Blemmer® AE 400, NOF) and this initial charge is heated to 80°C. The reaction mixture is stirred for 3 hours. Then the product is diluted with isobutanol to 40% solids.

Example 13:

A 500 ml 3-necked flask with stirrer, reflux condenser and thermometer is charged in succession with 154.97 g (0.03 mol) of the condensation product from Example 4 and 9.7 g (0.03 mol) of stearyl acrylate and this initial charge is heated to 80°C. The reaction mixture is stirred for 3 hours. Then the product is diluted with isobutanol to 40% solids.

Example 14:

A 500 ml 3-necked flask with stirrer, reflux condenser and thermometer is charged in succession with 154.97 g (0.03 mol) of the condensation product from Example 4

and 12.5 g (0.03 mol) of lauroxypolyoxyethylene 200 acrylate (Blemmer® ALE 200, NOF) and this initial charge is heated to 80°C. The reaction mixture is stirred for 3 hours. Subsequently 9 g (0.03 mol) of stearyl isocyanate are added and the mixture is stirred at 80°C for a further 2 hours. Then the product is diluted with isobutanol to 30% solids.

Example 15:

A 500 ml 3-necked flask with stirrer, reflux condenser and thermometer is charged in succession with 153.77 g (0.05 mol) of the condensation product from Example 5 and 34.4 g (0.1 mol) of Tone™ M 100 (adduct of hydroxyethyl acrylate with 2 mol of ε-caprolactone, DOW) and this initial charge is heated to 80°C. The reaction mixture is stirred for 3 hours. Then the product is diluted with isobutanol to 30% solids.

Example 16:

A 500 ml 3-necked flask with stirrer, reflux condenser and thermometer is charged in succession with 82.86 g (0.05 mol) of the condensation product from Example 6 and 24 g (0.1 mol) of lauryl acrylate and this initial charge is heated to 80°C. The reaction mixture is stirred for 3 hours. Subsequently 24.8 g (0.1 mol) of the isocyanate prepolymer of the formula $OCN-C_6H_4(CH_3)-NHCOOC_4H_9$ from US 6,420,466 are added and the mixture is stirred at 80°C for a further 2 hours. Then the product is diluted with isobutanol to 30% solids.

Use examples

White paint formula: Degalan white paint, 28% binder, 20% TiO_2

Degalan® LP 64/12, 35% in Shellsol A (thermoplastic acrylate, 35% dilution in Shellsol A, Röhm GmbH)	34.4
Disperbyk® 110	0.6
Kronos 2160 (TiO_2)	20

Dispersion: 30 min. Dispermat, 40°C, 18 m/s peripheral speed (8000 rpm 4.5 cm Teflon disc) glass beads 1 mm 1:1 with millbase

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

Additive dosing: 1% by weight of active substance, based on the weight of the overall composition

Incorporation: Add additive with stirring using the Dispermat, toothed disc 2.5 cm, 1000 rpm, 2 min.

Testing: Test of rheological activity in the form of the sag limit.
For this purpose the additized paint systems are applied using the stepped coater 50-500 µm and 550-1000 µm to BYK Gardner 2801 contrast charts, using an automatic applicator from BYK Gardner (rate: 3 cm/sec). The contrast charts are dried in vertical suspension. The stability is read off wet in µm. This is a measure of the rheological activity. The results are set out in Table 1.

Table 1

Additive	Sag limit [μm]
Control (no additive)	90
Example 7	700
Example 8	900
Example 9	850
Example 10	850
Example 11	1000
Example 12	600
Example 13	900
Example 14	650
Example 15	650
Example 16	550

Claims

1. Amide-containing polymers of the general formula (I)

$$A\text{-}X\text{-}CO\text{-}(CH_2)_2\text{-}NR^1\text{-}R^2\text{-}[Y\text{-}R^3\text{-}Y\text{-}R^4)_a\text{-}B \qquad (I)$$

and also their salts with carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids,
where
A is R^5 or $R^6\text{-}Y\text{-}[R^4\text{-}Y\text{-}R^3\text{-}Y]_b\text{-}R^2\text{-}NR^1\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^7$ and
B is $Y\text{-}R^6$ or $NR^1\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^5$, and where
R^1 is H, $(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^5$ and/or CONH-R′ with R′ = R^8 or $-C_6H_3(CH_3)\text{-}NHCOO\text{-}R^8$,
R^2, R^3, R^4 and R^7 independently of one another are a $(C_1\text{-}C_{40})$alkylene, $(C_3\text{-}C_{40})$alkenylene, $(C_5\text{-}C_{40})$cycloalkylene, arylene, $(C_7\text{-}C_{40})$aralkylene or polyoxyalkylene radical or a polyester radical,
R^5 is H, a $(C_1\text{-}C_{22})$alkyl, aryl, $(C_7\text{-}C_{12})$aralkyl, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkyl, hydroxyalkyl or N,N′-dialkylamino radical, a hydroxyl, $(C_1\text{-}C_{22})$alkoxy, $(C_5\text{-}C_{12})$-cycloalkoxy, or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkoxypolyoxyalkylene radical, or a $(C_1\text{-}C_{22})$alkanol-, $(C_5\text{-}C_{12})$-cycloalkanol-, $(C_7\text{-}C_{12})$aralkanol-started or a $(C_1\text{-}C_{22})$-alkoxy-, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkoxy-, or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester,
R^6 is a $(C_1\text{-}C_{30})$alkyl, $(C_3\text{-}C_{22})$alkenyl, hydroxyalkyl, $(C_4\text{-}C_{13})$cycloalkyl, aryl or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkyl radical,
R^8 is a $(C_1\text{-}C_{22})$alkyl, aryl, $(C_7\text{-}C_{12})$aralkyl, or $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkyl radical, a $(C_1\text{-}C_{22})$alkoxy, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkoxy, or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkoxypolyoxyalkylene radical, a $(C_1\text{-}C_{22})$alkanol-, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkanol-, or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkanol-started or a $(C_1\text{-}C_{22})$alkoxy-, $(C_6\text{-}C_{12})$cycloalkoxy-, or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester,
X is identical or different radicals O, NH or NR^9,
R^9 is a $(C_1\text{-}C_{22})$alkyl, aryl, $(C_7\text{-}C_{12})$aralkyl, hydroxyalkyl, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkyl radical,

Y is one or more of the following groups COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH, and
a and b independently of one another are a number from 1 to 19.

2. Amide-containing polymers according to Claim 1, where if one or more of the radicals R^2, R^3, R^4, R^5, R^7 and/or R^8 contain a polyoxyalkylene fraction, this or these radicals are constructed from ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide units, in random or blockwise arrangement, and, where appropriate, one or more of the ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide units are substituted by styrene units.

3. Amide-containing polymers according to Claim 1 or 2, where if one or more of the radicals R^2, R^3, R^4, R^5, R^7 and/or R^8 comprise a polyester radical, this or these radicals are constructed on the basis of one or more (C_1-C_{18})hydroxycarboxylic acids or one or more lactones.

4. Amide-containing polymers according to Claim 3, where the lactone or the lactones are selected from the group encompassing β-propiolactone, δ-valerolactone, ε-caprolactone and (C_1-C_6)alkyl-substituted ε-caprolactone.

5. Amide-containing polymers according to one or more of Claims 1 to 4, where
R^1 is H, $(CH_2)_2$-CO-X-R^5 and/or CONH-R′ with R′ = R^8 or $-C_6H_3(CH_3)$-NHCOO-R^8,
R^2 and R^4 independently of one another are a (C_2-C_{18})alkylene, (C_7-C_{15})aralkylene radical,
R^3 is a (C_2-C_{40})alkylene, (C_3-C_{40})alkenylene, (C_5-C_{40})cycloalkylene, arylene, (C_7-C_{40})aralkylene radical,
R^5 is H, a (C_1-C_{22})alkyl, (C_5-C_{12})cycloalkyl,

hydroxyalkyl radical, a hydroxyl, (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})cycloalkoxy, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene radical, or a (C_1-C_{22})alkanol-, (C_5-C_{12})-cycloalkanol-, (C_7-C_{12})aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_5-C_{12})cycloalkoxy-, or (C_7-C_{12})-aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester,
R^6 is a (C_1-C_{30})alkyl or a (C_3-C_{22})alkenyl radical,
R^7 is a (C_1-C_{18})alkylene or a polyoxyalkylene radical,
R^8 is a (C_1-C_{22})alkyl radical,
X is identical or different radicals O or NH,
Y is one or more of the following groups NHCO and CONH, and
a and b independently of one another are a number from 1 to 19.

6. Amide-containing polymers according to one or more of Claims 1 to 5, where
R^1 is H, $(CH_2)_2$-CO-X-R^5 and/or CONH-R′ with R′ = R^8 or -$C_6H_3(CH_3)$-NHCOO-R^8,
R^2 and R^4 independently of one another are a (C_2-C_{12})alkylene, (C_7-C_{12})aralkylene radical,
R^3 is a (C_2-C_{40})alkylene, (C_3-C_{40})alkenylene, (C_5-C_{40})cycloalkylene, arylene, (C_7-C_{40})aralkylene radical,
R^5 is H, a (C_1-C_{22})alkyl, (C_5-C_{12})cycloalkyl, hydroxyalkyl radical, a hydroxyl, (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})cycloalkoxy, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene radical, or a (C_1-C_{22})alkanol-, (C_5-C_{12})-cycloalkanol-, (C_7-C_{12})aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_5-C_{12})cycloalkoxy-, or (C_7-C_{12})-aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester,
R^6 is a (C_{12}-C_{30})alkyl or a (C_{12}-C_{22})alkenyl radical,
R^7 is a (C_1-C_{18})alkylene or a polyoxyalkylene radical,
R^8 is a (C_1-C_{22})alkyl radical,
X is identical or different radicals O or NH,
Y is one or more of the following groups NHCO and

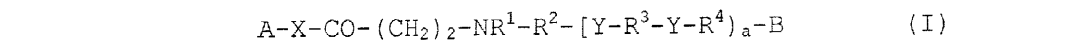
CONH, and
a and b independently of one another are a number from 1 to 7.

7. Amide-containing polymers according to one or more of Claims 1 to 6, where
R^1 is H, $(CH_2)_2$-CO-X-R^5 and/or CONH-R′ with R′ = R^8 or -$C_6H_3(CH_3)$-NHCOO-R^8,
R^2 and R^4 independently of one another are a (C_2-C_8)alkylene, (C_7-C_9)aralkylene radical,
R^3 is a $(C_{30}-C_{40})$alkylene, $(C_{30}-C_{40})$alkenylene, $(C_{30}-C_{40})$cycloalkylene, arylene, $(C_{30}-C_{40})$aralkylene radical,
R^5 is H, a (C_1-C_{22})alkyl, (C_5-C_{12})cycloalkyl, hydroxyalkyl radical, a hydroxyl, (C_1-C_{22})alkoxy, (C_5-C_{12})cycloalkoxy, or (C_7-C_{12})aralkoxypolyoxyalkylene radical, or a (C_1-C_{22})alkanol-, (C_5-C_{12})-cycloalkanol-, (C_7-C_{12})aralkanol-started or a (C_1-C_{22})alkoxy-, (C_5-C_{12})cycloalkoxy-, or (C_7-C_{12})-aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester,
R^6 is a $(C_{12}-C_{20})$alkyl or a $(C_{12}-C_{20})$alkenyl radical,
R^7 is a (C_1-C_{18})alkylene or a polyoxyalkylene radical,
R^8 is a (C_1-C_{22})alkyl radical,
X is identical or different radicals O or NH,
Y is one or more of the following groups NHCO and CONH, and
a and b independently of one another are a number from 1 to 7.

8. Amide-containing polymers containing one or more of Claims 1 to 7, characterized in that R^1 is hydrogen, CONH-$C_{18}H_{37}$ and/or CONH-$C_6H_3(CH_3)$-$NHCOOC_4H_9$, and/or R^2 and R^4 are a hexamethylene, octamethylene or m-xylylene radical, and/or R^3 is a C_{34} radical, and/or R^6 is a C_{17}-alkyl or a C_{17}-alkenyl radical and/or X is O or NH and/or Y is CONH and/or NHCO and/or a and b are each a number

from 2 to 5.

9. Process for preparing amide-containing polymers of the general formula (I)



$$A\text{-}X\text{-}CO\text{-}(CH_2)_2\text{-}NR^1\text{-}R^2\text{-}[Y\text{-}R^3\text{-}Y\text{-}R^4)_a\text{-}B \qquad (I)$$

and also their salts with carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids,
where
A is R^5 or $R^6\text{-}Y\text{-}[R^4\text{-}Y\text{-}R^3\text{-}Y]_b\text{-}R^2\text{-}NR^1\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^7$ and B is $Y\text{-}R^6$ or $NR^1\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^5$, and where
R^1 is H, $(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^5$ and/or CONH-R′ with R′ = R^8 or $-C_6H_3(CH_3)\text{-}NHCOO\text{-}R^8$,
R^2, R^3, R^4 and R^7 independently of one another are a $(C_1\text{-}C_{40})$alkylene, $(C_3\text{-}C_{40})$alkenylene, $(C_5\text{-}C_{40})$cycloalkylene, arylene, $(C_7\text{-}C_{40})$aralkylene or polyoxyalkylene radical or a polyester radical,
R^5 is H, a $(C_1\text{-}C_{22})$alkyl, aryl, $(C_7\text{-}C_{12})$aralkyl, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkyl, hydroxyalkyl or N,N′-dialkylamino radical, a hydroxyl, $(C_1\text{-}C_{22})$alkoxy, $(C_5\text{-}C_{12})$-cycloalkoxy, or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkoxypolyoxyalkylene radical, or a $(C_1\text{-}C_{22})$alkanol-, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkanol-, $(C_7\text{-}C_{12})$aralkanol-started or a $(C_1\text{-}C_{22})$-alkoxy-, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkoxy-, or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester,
R^6 is a $(C_1\text{-}C_{30})$alkyl, $(C_3\text{-}C_{22})$alkenyl, hydroxyalkyl, $(C_4\text{-}C_{13})$cycloalkyl, aryl or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkyl radical,
R^8 is a $(C_1\text{-}C_{22})$alkyl, aryl, $(C_7\text{-}C_{12})$aralkyl, or $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkyl radical, a $(C_1\text{-}C_{22})$alkoxy, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkoxy, or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkoxypolyoxyalkylene radical, a $(C_1\text{-}C_{22})$alkanol-, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkanol-, or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkanol-started or a $(C_1\text{-}C_{22})$alkoxy-, $(C_6\text{-}C_{12})$cycloalkoxy-, or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkoxypolyoxyalkylene-started polyester,
X is identical or different radicals O, NH or NR^9,
R^9 is a $(C_1\text{-}C_{22})$alkyl, aryl, $(C_7\text{-}C_{12})$aralkyl, hydroxyalkyl, $(C_5\text{-}C_{12})$cycloalkyl radical,

Y is one or more of the following groups COO, OCO, NHCO, CONH, NHCOO, OOCNH, NHCONH, and
a and b independently of one another are a number from 1 to 19,
characterized in that

(A) one or more compounds of the general formulae (V) and (VIII)

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

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

are reacted with one or more compounds of the general formulae (VI) and (IX)

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

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

to form compounds with R^1 = hydrogen,
using 0.8 to 1.2 mol of $CH=CH_2$ groups in the compounds of the formulae (VI) and (IX) per mole of NH_2 groups in the compounds of the general formulae (V) and (VIII), and

(B) if R^1 in whole or in part is $(CH_2)_2-CO-X-R^5$ and/or CONH-R', the compounds from step (A) are reacted with
one or more compounds of the general formulae (VI) and (VII)

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

$$R'-NCO \quad (VII)$$

using up to 1.2 mol of compounds of the general formula (VI) and/or (VII) per mole of NR^1 groups in the compounds from step (A),
and

(C) where the compounds of the general formula (I) are salts of carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids, a reaction of the compounds from step (A) or (B) with carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids takes place.

10. Process for preparing amide-containing polymers according to Claim 9, where

(A) one or more compounds of the general formula (V)

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

are reacted with one or more compounds of the general formula (VI)

$$R^5\text{-}X\text{-}CO\text{-}CH{=}CH_2 \quad (VI)$$

to form compounds with R^1 = hydrogen, using 0.8 to 1.2 mol of $CH{=}CH_2$ groups in the compounds of the formula (VI) per mole of NH_2 groups in the compounds of the general formula (V), and

(B) if R^1 in whole or in part is $(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}X\text{-}R^5$ and/or CONH-R′, the compounds from step (A) are reacted with one or more compounds of the general formulae (VI) and (VII)

$$R^5\text{-}X\text{-}CO\text{-}CH{=}CH_2 \quad (VI)$$

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

using up to 1.2 mol of compounds of the general formula (VI) and/or (VII) per mole of NR^1 groups in the compounds from step (A), and

(C) where the compounds of the general formula (I) are salts of carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids, a reaction of the compounds from step (A) or (B) with carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids takes place.

11. Process for preparing amide-containing polymers according to Claim 9, where

(A) one or more compounds of the general formula (VIII)

$$H_2N\text{-}R^2\text{-}[Y\text{-}R^3\text{-}Y\text{-}R^4]_a\text{-}YR^6 \quad (VIII)$$

are reacted with one or more compounds of the general formula (VI)

$$R^5\text{-}X\text{-}CO\text{-}CH{=}CH_2 \quad (VI)$$

to form compounds with R^1 = hydrogen,

using 0.8 to 1.2 mol of $CH=CH_2$ groups in the compounds of the formula (VI) per mole of NH_2 groups in the compounds of the general formula (VIII), and

(B) if R^1 in whole or in part is $(CH_2)_2$-CO-X-R^5 and/or CONH-R', the compounds from step (A) are reacted with
one or more compounds of the general formulae (VI) and (VII)

$$R^5\text{-X-CO-CH=CH}_2 \quad \text{(VI)}$$

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

using up to 1.2 mol of compounds of the general formula (VI) and/or (VII) per mole of NR^1 groups in the compounds from step (A), and

(C) where the compounds of the general formula (I) are salts of carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids, a reaction of the compounds from step (A) or (B) with carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids takes place.

12. Process for preparing amide-containing polymers according to Claim 9, where

(A) one or more compounds of the general formula (VIII)

$$H_2N\text{-}R^2\text{-}[Y\text{-}R^3\text{-}Y\text{-}R^4]_a\text{-}YR^6 \quad \text{(VIII)}$$

are reacted with one or more compounds of the general formula (IX)

$$H_2C\text{=}HC\text{-CO-X-}R^7\text{-X-CO-CH=CH}_2 \quad \text{(IX)}$$

to form compounds with R^1 = hydrogen,
using 0.8 to 1.2 mol of $CH=CH_2$ groups in the compounds of the formula (IX) per mole of NH_2 groups in the compounds of the general formula (VIII), and

(B) if R^1 in whole or in part is $(CH_2)_2$-CO-X-R^5 and/or CONH-R', the compounds from step (A) are reacted with

one or more compounds of the general formulae (VI) and (VII)

$$R^5\text{-}X\text{-}CO\text{-}CH{=}CH_2 \quad (VI)$$

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

using up to 1.2 mol of compounds of the general formula (VI) and/or (VII) per mole of NR^1 groups in the compounds from step (A), and

(C) where the compounds of the general formula (I) are salts of carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids, a reaction of the compounds from step (A) or (B) with carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids takes place.

13. Process for preparing amide-containing polymers according to any one of Claims 9 to 11, where the amount of the compounds of the general formula (VI) specified in step (B) is used not in step (B) but instead already in step (A) in addition to the amount of the compounds of the general formula (VI) that is specified in step (A).

14. Process according to one or more of Claims 9 to 13, where the reaction in step (A) is carried out at a temperature of 60 to 100°C, preferably 70 to 90°C.

15. Process according to one or more of Claims 9 to 14, where the reaction in step (B), in the case of reaction with compounds of the general formula (VII), is carried out at a temperature of 50 to 100°C, preferably 60 to 80°C, and, in the case of reaction with a compound of the general formula (VI), is carried out at a temperature of 60 to 100°C, preferably 70 to 90°C.

16. Use of the amide-containing polymers as defined in

Claims 1 to 8 or obtained by the process according to any one of Claims 9 to 15 as rheology control additive.

17. Use according to Claim 16, where the rheology control additive is employed in solvent-free and solvent-borne coating materials based on binders such as polyurethanes (1K and 2K), polyacrylates, polyester resins, alkyd resins and epoxy resins, PVC plastisols and PVC organosols, epoxide-based coatings and unsaturated polyester resins.

18. Use according to either of Claims 16 and 17, where the rheology control additive is used in an amount of 0.05% to 5.0% by weight of active substance, preferably 0.1% to 3.0% by weight of active substance, more preferably 0.2% to 2.0% by weight of active substance, based on the overall weight of the composition in which the rheology control additive is employed.

19. Cured and uncured polymer compositions comprising amide-containing polymers as defined in Claims 1 to 8 or as obtained by the process according to any one of Claims 9 to 15.

20. Compounds of the general formula (V) or (VIII):

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

$$H_2N\text{-}R^2\text{-}[Y\text{-}R^3\text{-}Y\text{-}R^4]_a\text{-}YR^6 \quad (VIII)$$

where

R^2, R^3 and R^4 independently of one another are a $(C_1\text{-}C_{40})$alkylene, $(C_3\text{-}C_{40})$alkenylene, $(C_5\text{-}C_{40})$cycloalkylene, arylene, $(C_7\text{-}C_{40})$aralkylene or polyoxyalkylene radical or a polyester radical,

R^6 is a $(C_1\text{-}C_{30})$alkyl, $(C_3\text{-}C_{22})$alkenyl, hydroxyalkyl, $(C_4\text{-}C_{13})$cycloalkyl, aryl or $(C_7\text{-}C_{12})$aralkyl radical, and

a is a number from 1 to 19.

Abstract

The invention relates to amide-containing polymers of the general formula (I)

$$A\text{-}X\text{-}CO\text{-}(CH_2)_2\text{-}NR^1\text{-}R^2\text{-}[Y\text{-}R^3\text{-}Y\text{-}R^4)_a\text{-}B \qquad (I)$$

and also their salts with carboxylic acids, phosphoric esters and sulphonic acids. The invention further relates to processes for preparing the amide-containing polymers and to their use as rheology control agents.