(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
02. August 2018 (02.08.2018)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/138236 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 18/42 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/051908

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Januar 2018 (26.01.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17153779.8 30. Januar 2017 (30.01.2017) EP

(71) Anmelder: **BYK-CHEMIE GMBH** [DE/DE]; Abelstraße 45, 46483 Wesel (DE).

(72) Erfinder: **NAGELSDIEK, René**; Abelstraße 45, 46483 Wesel (DE). **BÜHNE, Sylvia**; Abelstraße 45, 46483 Wesel (DE). **GAUL, Silke**; Abelstraße 45, 46483 Wesel (DE). **JACOBS, Berthold**; Abelstraße 45, 46483 Wesel (DE). **KARWATH, Verena**; Abelstr. 45, 46483 Wesel (DE).

(74) Anwalt: **ALTANA IP DEPARTMENT**; ALTANA Management Services GmbH, Abelstraße 45, 46483 Wesel (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

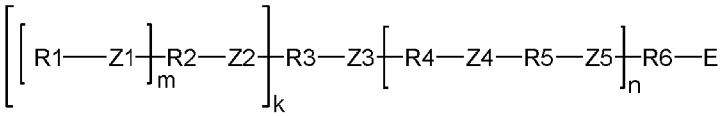
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title:** UREA-GROUP- AND/OR URETHANE-GROUP-CONTAINING AMIDES AS AND IN RHEOLOGY CONTROL AGENTS, THEIR PREPARATION AND THEIR USE

(54) **Bezeichnung:** HARNSTOFFGRUPPEN- UND/ODER URETHANGRUPPEN-HALTIGE AMIDE ALS UND IN RHEOLOGIESTEUERUNGSMITTELN, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG



(I)

(57) **Abstract:** The invention relates to urea- and/or urethane-substituted amides of the general formula [I] [R1- Z1]$_m$-R2— Z2]$_k$-R3—Z3-[-R4— Z4— R5— Z5-]$_n$-R6— E. The radicals R1, Z1, R2 and Z2 comprise a urea-group- and/or urethane-group-containing unit, the radicals R4, Z4, R5 and Z5 comprise an amide-group-containing unit, and E represents a carboxyl group or a salt thereof. The invention also relates to rheology control agents which consist of the amides of the formula (I) or comprise them. A further subject matter of the invention is a process for the preparation of the rheology control agents and the use of the urea- and/or urethane-substituted amides and of the rheology control agents as thickeners, in particular in liquid compositions, and to the liquid compositions themselves.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Harnstoff- und/oder Urethan-substituierte Amide der allgemeinen Formel (I) [R1-Z1]$_m$-R2— Z2]$_k$-R3—Z3-[-R4— Z4— R5— Z5-]$_n$-R6— E Die Reste R1, Z1, R2 und Z2 einen harnstoffgruppen- und/oder urethangruppen-haltigen Baustein beinhalten, die Reste R4, Z4, R5 und Z5 einen amidgruppenhaltigen Baustein beinhalten und E für eine Carbonsäuregruppe oder deren Salz steht. Die Erfindung betrifft auch Rheologiesteuerungsmittel, welche aus den Amiden der Formel (I) bestehen oder diese enthalten. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Rheologiesteuerungsmittel und die Verwendung der Harnstoff- und/oder Urethan- subsituierten Amide sowie der Rheologiesteuerungsmittel als Verdickungsmittel, insbesondere in flüssigen Zusammensetzungen sowie die flüssigen Zusammensetzungen selbst.

WO 2018/138236 A1

Harnstoffgruppen- und/oder urethangruppen-haltige Amide als und in Rheologiesteuerungsmitteln, deren Herstellung und Verwendung

Wässrige Formulierungen spielen in verschiedensten Anwendungen eine bedeutende Rolle. Hierbei kommt den rheologischen Eigenschaften dieser wässrigen Formulierungen eine entscheidende Rolle zu. Diese rheologischen Eigenschaften werden in der Regel mit Hilfe von Rheologiesteuerungsmittel, hierin auch als Rheologieadditive bezeichnet, kontrolliert.

Rheologiesteuerungsmittel eignen sich grundsätzlich zur Viskositätserhöhung verschiedener Zubereitungen und zur Optimierung des Fließverhaltens der Zubereitungen für die jeweilige Anwendung. Angestrebt werden auch die Verbesserung der Lagerstabilität und der Verarbeitbarkeit solcher Zubereitungen wie beispielsweise Beschichtungsmitteln sowie die Erzielung höherer Schichtdicken, wenn derartige Beschichtungsmittel auf Substrate aufgebracht werden.

Beispielsweise im Bereich der Farben und Lacke besteht ein deutlicher Trend zu wasserbasierten Beschichtungen, da diese umweltfreundlicher und gesundheitlich weniger bedenklich sind als lösemittelhaltige Systeme. Gegenüber lösemittelhaltigen Systemen zeichnen sich wässrige Systeme allerdings in der Regel durch deutlich langsamere Trocknungsgeschwindigkeiten aus, was für die finalen Lackeigenschaften Konsequenzen hat. Ein Absetzen von in der Formulierung enthaltenen Feststoffen (z.B. Pigmenten oder Füllstoffen) muss verhindert werden, ein Ablaufen von applizierten Beschichtungen ist ebenso unerwünscht. Hierbei kommt geeigneten Rheologiesteuerungsmitteln eine bedeutende Rolle zu.

Beim Vorhandensein von sogenannten Effektpigmenten in Lackformulierungen, insbesondere wässrigen Lackformulierungen, spielt die Orientierung dieser Pigmente eine Rolle, welche sich in Eigenschaften wie Glanz, Brillanz und Flop-Verhalten (d.h. Änderung der koloristischen Eigenschaften eines Materials in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel) auswirken kann. Derartige Effektpigmente sind beispielsweise Metalleffektpigmente, wie zum Beispiel Aluminumpigmente, Messingpigmente, Goldbronzen, feuergefärbte Bronzen oder Eisenoxid-Aluminium-Pigmente. Ebenfalls zu den Effektpigmenten zählen beispielsweise Interferenzpigmente bzw. Perlglanzpigmente wie beispielsweise Metalloxid-Glimmerpigmente, Fischsilber, Bismutoxidchlorid oder basisches Bleicarbonat.

Vor allem in wässrigen Lacksystemen bestehen gegenüber lösemittelhaltigen Systemen deutliche Unterschiede, da aufgrund der langsameren Verdunstung des Wassers keine schnelle horizontale Fixierung der Effektpigmente erfolgt. Dennoch ist dieser Effekt auch von nicht-wässrigen Formulierungen bekannt. Eine horizontale Ausrichtung der Pigmente zum Untergrund ist aber – neben einer ausreichenden Deflockulierung – Voraussetzung für einen guten Flop-, Interferenz- bzw. Metallic-Effekt. Hierfür müssen Rheologiesteuerungsmittel eingesetzt werden. Im allgemeinen wird davon ausgegangen, dass diese im Idealfall durch Einstellung einer geeigneten Mindestviskosität sowie eines pseudoplastischen Fließverhaltens und auch von entsprechenden elastischen Anteilen ihre Wirkung entfalten; hierbei kommen neben der eigentlichen Orientierung der Pigmente auch einer gleichmäßigen Schichtdicke und der Verteilung der Pigmente in der Matrix eine entscheidende Bedeutung zu.

Zur Verdickung von flüssigen Formulierungen, insbesondere wässrigen Formulierungen werden Additive unterschiedlicher Natur eingesetzt. So werden als rheologische Hilfsstoffe beispielsweise Tonmineralien, Kieselsäuren, spezielle Polyamide oder Polysaccharid-basierte Verdicker eingesetzt. Nachteilig am Einsatz dieser rheologischen Hilfsstoffe ist, dass diese meist in Form von trockenen Feststoffen vorliegen. Folglich werden deshalb besagte rheologische Hilfsstoffe vor dem Einsatz unter Verwendung von Scherkräften zunächst zu einem Halbfabrikat aufgeschlossen. Dies ist jedoch oft unerwünscht, da mit zusätzlichem Aufwand verbunden. Außerdem ist der Umgang mit trockenen, pulverförmigen Produkten, die Stäube bei der Verarbeitung verursachen können, unerwünscht.

In US 2012/125235 werden Kombinationen von speziellen Polyamiden mit Amidwachsen und/oder hydriertem Ricinusöl beschrieben. Entsprechende Kombinationen sind aufgrund ihrer Konsistenz einerseits meist schwierig in ihrer Handhabbarkeit und Einarbeitbarkeit (vor allem in wässrige Medien), andererseits ist bekannt, dass zum Beispiel Rheologieadditive auf Basis von hydriertem Ricinusöl ein hohes Maß an Temperaturunverträglichkeit aufweisen, das heißt bei Überschreitung bestimmter Temperaturen unwirksam werden beziehungsweise zu Störungen im Lackfilm führen.

EP 0 877 063 beschreibt den Einsatz spezieller neutralisierter Polyamide, welche als wässrige Dispersion vorliegend als Antiabsetzmittel eingesetzt werden. Auch bei diesen Produkten reichen die anwendungstechnischen Eigenschaften, beispielsweise hinsichtlich Einarbeitbarkeit oder Qualität der erzielten Pigmentorientierung - oftmals nicht aus. Oft

können entsprechende Additive beispielsweise nur als niedrigprozentige Halbfabrikate und mit entsprechendem Aufwand gehandhabt werden.

Saure Polyamide als Antiabsetzmittel werden beispielsweise in JP 2005 171 155 A und der WO 2011/052707 A1 beschrieben.

In der EP 1 188 779 A1 werden rheologisch wirksame Harnstoffurethan-Lösungen offenbart. Diese ermöglichen oft ein stark thixotropes Verhalten, zeigen aber häufig Einschränkungen hinsichtlich Pigmentorientierung.

Die DE 10 2006 010 721 A1, DE 10 2005 015 966 A1 und DE 10 2005 049 301 B3 beschreiben urethan- und/oder harnstoff-haltige Amide mit unpolaren hydrophoben Endgruppen.

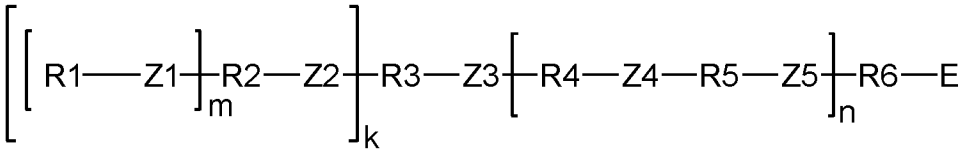
Eine weitere flüssige Anwendungsalternative stellen Acrylatverdicker dar. Diese liegen in flüssiger Form vor, weisen jedoch eine starke pH-Abhängigkeit ihrer Wirkung auf, so dass sie in sauren Medien nicht eingesetzt werden können. Eine Alternative stellen Assoziativverdicker dar (zum Beispiel sogenannte Polyurethan-Verdicker), welche auf assoziativem Wege über hydrophobe Wechselwirkungen wirken. Ihr Verhalten ist jedoch stark systemspezifisch, wird oftmals durch andere Systemkomponenten beeinträchtigt (zum Beispiel Colöser oder Netz- und Dispergieradditive) und weist in vielen Fällen nicht die gewünschten Eigenschaften, z.B. hinsichtlich Elastizität auf.

Somit bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung insbesondere in der Bereitstellung eines verbesserten entsprechend qualitativ hochwertigen, gut wirksamen Rheologiesteuerungsmittels mit verbesserten Eigenschaften vor allem hinsichtlich der Anti-Sedimentationswirkung und der pH-Unabhängigkeit der Wirkung.

Handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen, vorzugsweise wässrigen Zubereitungen, um Beschichtungsmittel, so sollten diese neben den bereits genannten Vorteilen gegenüber nicht erfindungsgemäß additivierten Beschichtungsmitteln verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Pigmentorientierung, insbesondere blättchenförmiger Effektpigmente und eine Verhinderung der Kantenflucht bewirken. Außerdem sollte das Standvermögen der Zubereitungen gegenüber mit gewöhnlichen Rheologiesteuerungsmitteln versehenen Zubereitungen verbessert sein. Im Falle von Formulierungen mit Effektpigmenten, insbesondere wässrigen Formulierungen, ermöglichen die erfindungsgemäßen Additive zusätzlich ein verbessertes Flop-Verhalten

entsprechender Beschichtungen. Weitere Verbesserungen sind der folgenden Beschreibung und den Beispielen entnehmbar.

Vorstehende Aufgaben wurden überraschend gelöst durch die Bereitstellung von Harnstoff- und/oder Urethan-substituierten Amiden der allgemeinen Formel (I) beziehungsweise einem Rheologiesteuerungsmittels enthaltend oder bestehend aus Spezies der allgemeinen Formel (I)



(I)

worin

die Reste R1 unabhängig voneinander gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

Wasserstoff, für den Fall, dass m = 1 und Z1 eine kovalente Bindung ist, und

Resten R^a-[O-(C=O)$_u$$R^b$]$_v$, worin

R^a gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

gesättigten oder ungesättigten, vorzugsweise gesättigten, linearen oder verzweigten, vorzugsweise linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 32, besonders bevorzugt 1 bis 24 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 18 oder 1 bis 13 Kohlenstoffatomen;

aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 40, vorzugsweise 6 bis 32, besonders bevorzugt 6 bis 24 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 18 oder 6 bis 12 oder 6 bis 10 Kohlenstoffatomen; und

araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 7 bis 40, vorzugsweise 7 bis 33, besonders bevorzugt 7 bis 25 und ganz besonders bevorzugt 7 bis 19 oder 7 bis 13 Kohlenstoffatomen;

u für 0 oder 1 steht,

v für 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 40, besonders bevorzugt 0 bis 25, ganz besonders bevorzugt 0 bis 15 steht,

die Reste R^b unabhängig voneinander für zweiwertige organische Reste stehen, die

wenn u = 0, für lineare oder verzweigte Alkylenreste oder Arylalkylenreste mit 2 bis 24, vorzugsweise 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatome stehen, wobei, für den Fall, dass ein Alkylenrest zwei Kohlenstoffatome enthält, dieser einen Substituenten mit der Formel CH_2-O-$(C=O)_wR^c$ tragen kann, worin w für 0 oder 1 steht und R^c für einen organischen Rest mit 2 bis 24, vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen steht; und

wenn u = 1, für lineare oder verzweigte Alkylenreste mit 3 bis 8, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen; und

in den Resten $[O-(C=O)_uR^b]$ der Wert für u in jedem Rest unabhängig 0 oder 1 ist, wobei die Reste $[O-(C=O)_uR^b]$ für die u = 0 gilt vorzugsweise in einem oder mehreren Blöcken angeordnet sind und die Reste $[O-(C=O)_uR^b]$ für die u = 1 gilt vorzugsweise in einem oder mehreren Blöcken angeordnet sind;

die Reste R2 unabhängig voneinander für zweiwertige organische Reste stehen, die gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

Kohlenwasserstoff-Resten mit 6 bis 40, vorzugsweise 6 bis 24, besonders bevorzugt 6 bis 13, ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, welche optional eine oder mehrere Isocyanuratgruppen enthalten;

die Reste R3 unabhängig voneinander für (k+1)-wertige organische Reste stehen, die gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

gesättigten oder ungesättigten, vorzugsweise gesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 2 bis 40, vorzugsweise 2

bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 8 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthalten und/oder eine oder mehrere Hydroxylgruppen tragen;

aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 40, vorzugsweise 6 bis 20, besonders bevorzugt 6 bis 12 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die aromatischen Kohlenwasserstoffreste gegebenenfalls ein oder mehrere lineare oder verzweigte Alkylsubstituenten mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen;

araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 8 bis 40, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 8 bis 12 und ganz besonders bevorzugt 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die aromatischen Kohlenwasserstoffreste gegebenenfalls ein oder mehrere lineare oder verzweigte Alkylsubstituenten mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen, und

für einen Rest N-R2-Z1-R1, wenn Z2 für eine Gruppe NH-(C=O) steht, und wobei N in Z2 und Z3 an das jeweilige Kohlenstoffatom in NH-(C=O) gebunden ist und m = k = 1 gilt,

die Reste R4 unabhängig voneinander für zweiwertige organische Reste stehen, die gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

gesättigten oder ungesättigten, vorzugsweise gesättigten, linearen oder verzweigten, vorzugsweise verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 2 bis 40, vorzugsweise 4 bis 40, besonders bevorzugt 4 bis 38 und ganz besonders bevorzugt 30 bis 38, insbesondere 30 bis 34 Kohlenstoffatomen, wobei diese gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sind;

die Reste R5 unabhängig voneinander für zweiwertige organische Reste stehen, die gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

gesättigten oder ungesättigten, vorzugsweise gesättigten, linearen, verzweigten oder cyclischen, vorzugsweise linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 36, besonders bevorzugt 2 bis 13 oder 3 bis 13, und ganz besonders bevorzugt 2 bis 8 oder 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei die

Kohlenwasserstoffreste gegebenenfalls Ethersauerstoffatome und/oder tertiäre Aminogruppen enthalten;

araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 8 bis 40, vorzugsweise 8 bis 32, besonders bevorzugt 8 bis 24 und ganz besonders bevorzugt 8 bis 18 oder 8 bis 16 oder 8 bis 12 Kohlenstoffatomen;

aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 40, vorzugsweise 6 bis 32, besonders bevorzugt 6 bis 24 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 18 oder 6 bis 16 oder 6 bis 12 Kohlenstoffatomen;

die Reste R6 gewählt sind aus der Gruppe der aromatischen Reste mit 6 bis 40, vorzugsweise 6 bis 32, besonders bevorzugt 6 bis 24 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 18 oder 6 bis 16 oder 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ganz besonders bevorzugt wie die Reste R4 definiert sind und unabhängig von diesen gewählt sind;

die Reste E unabhängig voneinander für COOH oder $COO^{\ominus}\ Z^{\oplus}$, ganz besonders bevorzugt für COOH stehen, wobei $Z^{\oplus}$ gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallkationen, $NH_4^{\oplus}$, heterocyclische Kationen, vorzugsweise Imidazoliumkationen, Tetrahydropyrimidiniumkationen, 1- bis 4-fach organisch substituierten Ammoniumionen, deren organische Subsituenten vorzugsweise gewählt sind aus der Gruppe der Alkylreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Arylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, Alkylarylreste mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylreste, Arylreste und Alkylarylreste gegebenenfalls eine oder mehrere Hydroxylgruppen tragen und Erdalkalimetallkationen, vorzugsweise Calcium und/oder Magnesium, oder wobei $Z^{\oplus}$ entfällt, wenn Z5 eine protonierte oder quaternisierte Aminogruppe ist, und wobei im Falle der Erdalkalimetallkationen $Z^{\oplus}$ für $\frac{1}{2}\ Z^{2\oplus}$ steht,

die Reste Z1 unabhängig voneinander für eine Urethangruppe, eine Harnstoffgruppe oder eine kovalente Bindung, und vorzugsweise für -O-(C=O)-NH- stehen;

die Reste Z2 unabhängig voneinander für eine Urethangruppe, eine Harnstoffgruppe, vorzugsweise für -NH-(C=O)-O- stehen, oder, wenn R3 für einen Rest N-R2-Z1-R1 steht, Z2 für eine Gruppe NH-(C=O) steht;

die Reste Z3 für eine Amidgruppe, vorzugsweise für -NH-(C=O)- stehen;

die Reste Z4 für eine Amidgruppe, vorzugsweise für -(C=O)-NH- stehen;

die Reste Z5 unabhängig voneinander für eine Amidgruppe, vorzugsweise -NH-(C=O)-, oder für eine Aminogruppe stehen, wobei die Aminogruppe auch protoniert oder quaternisiert und somit als Ammoniumgruppe vorliegen kann und wobei in diesem Fall $Z^{\oplus}$ entfällt;

m für 1 bis 5, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 steht;

n für 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4 oder 1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt 1 oder 2 steht;

k für 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4, besonders bevorzugt 1 bis 3, noch bevorzugter 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt für 1 steht.

Die Indices m, n, k und v sind für die einzelnen definierten Spezies – wie üblich – ganzzahlig. Bei Betrachtung der Gesamtheit der Spezies, insbesondere bei molekular uneinheitlichen Spezies, beispielsweise bei höheren Werten für v stellen diese Indices Zahlenmittelwerte der Summe aller Einzelspezies dar.

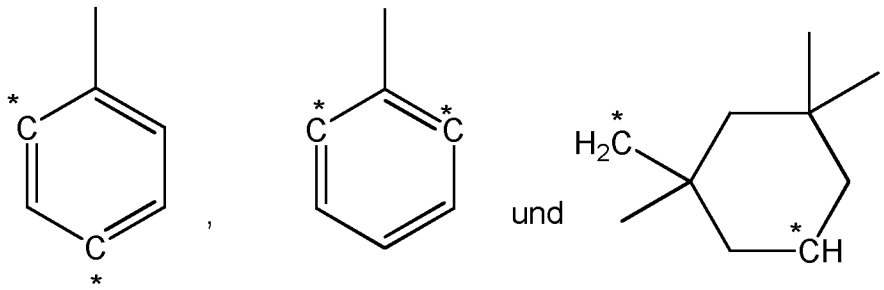
Wenn hierin von Kohlenwasserstoff-Resten gesprochen wird, so bedeutet dies der üblichen Definition entsprechend, dass die Reste nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind. Dort, wo diese Reste gegebenenfalls zusätzlich Heteroatome wie beispielsweise Ethersauerstoffatome, Hydroxylgruppen oder tertiäre Aminogruppen enthalten dürfen, ist dies explizit angegeben. Für den Fall, dass ein Kohlenwasserstoffrest weitere kohlenstoff- und heteroatomhaltige Reste enthalten kann wie beispielsweise Isocyanuratgruppen, so wird dies ebenfalls explizit angegeben. Enthält ein Kohlenwasserstoff-Rest kohlenstoff- und heteroatomhaltige Reste, so zählen die in diesen Resten enthaltenden Kohlenstoffatome zur Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des Kohlenwasserstoff-Rests, da der kohlenstoff- und heteroatomhaltige Rest in einem solchen Ausnahmefall als Bestandteil des Kohlenwasserstoff-Rests durch die explizite Benennung zugelassen ist.

Besonders bevorzugt wird R1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
(i) linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylresten mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, und

(ii) Polyetherresten der Formel R^a-[O-R^b]$_v$, worin R^a für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, R^b für einen oder mehrere Reste aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4, C_3H_6 und C_4H_8 steht und v eine ganze Zahl von 1 bis 25 ist.

Ganz besonders bevorzugt wird R1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
(i) linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylresten mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, und
(ii) Polyetherresten der Formel R^a-[O-R^b]$_v$, worin R^a für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, R^b für einen oder mehrere Reste aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 und C_3H_6 steht und v eine ganze Zahl von 1 bis 15 ist.

Besonders bevorzugt wird R2 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



wobei m=1 ist, Z1 = -O-(C=O)-NH- und Z2 = -NH-(C=O)-O- ist, und die Symbole„*“ die Bindungsstellen des jeweiligen Rests R2 an die Reste Z1 und Z2 kennzeichnen.

Besonders bevorzugt wird R3 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(i) Alkylenresten mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei k für eine ganze Zahl 1 steht, und
(ii) Alkylenresten mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise mit Hydroxylgruppen substituiert sind, wobei k für eine ganze Zahl 1, 2 oder 3 steht.

Besonders bevorzugt wird R4 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylen- oder Alkenylenresten mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen.

Ganz besonders bevorzugt wird R4 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus verzweigten Alkylen- oder Alkenylenresten mit 30 bis 38 Kohlenstoffatomen, wobei Z4 und Z5 jeweils für eine Amidgruppe stehen.

Besonders bevorzugt wird R5 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylenresten mit 2 bis 13 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylenresten 3 bis 13 Kohlenstoffatomen und Arylalkylenresten mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen.

Ganz besonders bevorzugt wird R5 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylenresten mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylenresten 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und Arylalkylenresten mit 7 oder 8 Kohlenstoffatomen.

Besonders bevorzugt wird R6 ausgewählt aus den zuvor genannten für R4 bevorzugten Gruppen.

Besonders bevorzugt steht Z3 für eine Amidgruppe der Struktur –NR8-(C=O)-, worin R8 für H, einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylarylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen steht, besonders bevorzugt für Wasserstoff steht. Weniger bevorzugt steht hierin R8 für einen Rest -R3‘[-Z2-R2-[Z1-R1]$_{m'}$]$_{k'}$, worin R3‘ ein (k‘+1)-wertiger organischer Rest ist, der im Übrigen wie Rest R3 definiert ist, R1, R2, Z1 und Z2 wie in Formel (I) definiert sind, m‘ wie m definiert ist, mit der Maßgabe, dass k = 1 bis 4, k‘ = 1 bis 4 und k + k‘ = 2 bis 5 gilt, und vorzugsweise k + k‘ = 2 bis 4, besonders bevorzugt k + k‘ = 2 oder 3 und ganz besonders bevorzugt k + k‘ = 2 ist.

Besonders bevorzugt steht E für eine Gruppe COOH.

Vorzugsweise beträgt das zahlenmittlere Molekulargewicht der Spezies der allgemeinen Formel (I) (bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie wie im experimentellen Teil dieser Schrift ausführlich erläutert) 1000 bis 7500 g/mol, besonders bevorzugt 1400 bis 4000 g/mol, ganz besonders bevorzugt 1600 bis 3800 g/mol, besser noch 2000 bis 3000 g/mol.

Rheologiesteuerungsmittel

Die erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel enthalten oder bestehen aus einer oder mehreren der Spezies der allgemeinen Formel (I). Als erfindungsgemäße

Rheologiesteuerungsmittel werden die Reaktionsprodukte, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, bezeichnet. Im Idealfall bestehen diese aus einer oder mehreren der Spezies der allgemeinen Formel (I). Die erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel sind Bestandteile der weiter unten beschriebenen Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen, wobei letztere in der Regel Lösemittel, insbesondere polare, aprotische Lösemittel und gegebenenfalls ionogene Verbindungen wie insbesondere Salze enthalten. Sowohl die Rheologiesteuerungsmittel als auch die Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen liegen in der Regel in bei Raumtemperatur (25 °C) flüssiger Form vor. Die Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen stellen die übliche Lager- und Lieferformen der Additive dar.

Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel

In einem bevorzugten Herstellverfahren wird das erfindungsgemäße Rheologiesteuerungsmittel wie nachfolgend beschrieben durch Umsetzung eines harnstoffgruppen- und/oder urethangruppen-haltigen Bausteins (A) mit einem amidgruppenhaltigen Baustein (B) hergestellt. Die Definitionen der Reste und Indices in den Bausteinen (A) und (B) sowie den bei deren Herstellung verwendeten Spezies entsprechen den Definitionen wie sie in Formel (I) und deren bevorzugten Ausführungsformen verwendet wurden. Generell gilt im Rahmen dieser Erfindung, dass jeder Rest, jede Gruppe und jeder Index auch in verschiedenen Spezies, wie beispielsweise Ausgangsverbindungen und Endprodukten die gleiche Bedeutung hat. Gleiches gilt für die bevorzugten Auswahlen der Resten und Gruppen beziehungsweise die bevorzugten Zahlenbereiche der Indices. Sollte in einem Fall ausnahmsweise eine andere Bevorzugung vorliegen, so ist dies entsprechend angegeben.

Harnstoffgruppen- und/oder urethangruppen-haltiger Baustein (A)

Der Baustein (A) weist eine gegenüber Alkoholen und/oder Aminen reaktive Gruppe auf, bei der es sich bevorzugt um eine Isocyanat-Gruppe (Alternative (A1)) oder Uretdion-Gruppe (Alternative (A2)) handelt.

Alternative (A1): Harnstoffgruppen- und/oder urethangruppen-haltiger Baustein

Zunächst wird ein Isocyanat-funktioneller Baustein (A1) der Formel (II)

$$[R1\text{-}Z1]_m\text{-}R2\text{-}NCO \quad (II)$$

hergestellt, indem
ein oder mehrere Spezies der Formel (III)

R1-X-H (III)

worin X für O oder N(R7) steht, wobei R7 für H, einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylarylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (IV)

$R2(NCO)_{m+1}$ (IV)

umgesetzt werden.

Bevorzugt steht X für Sauerstoff und m für 1 bis 4, besonders bevorzugt 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt steht m für 1.

Als Diisocyanate (m = 1) können vorzugsweise alle Diisocyanate eingesetzt werden, die unter die Definition der Reste R2 und des Index m gemäß der allgemeinen Formel (I) fallen. Auch deren Mischungen können eingesetzt werden.

Beispiele solcher Diisocyanate sind 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,10-Decamethylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, p-Phenylen-Diisocyanat, m-Phenylen-Diisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat und deren Mischungen, p- und m-Xylylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4-4',-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Bisphenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-Diisocyanatodiphenylmethan, die Isomerenmischungen 2,4'- und 4-4'-Diisocyanatodiphenylmethan und C36-Dimerdiisocyanat.

Besonders bevorzugte Isocyanate sind Toluylendiisocyanat (TDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI), auch in Kombination oder als Mischung ihrer Isomere, insbesondere als Mischung aus 2,4-TDI und 2,6-TDI.

Die Herstellung derartiger bevorzugter Monoaddukte aus einem Diisocyanat und einem Monoalkohol oder Monoamin ist beispielsweise auch in EP 1 188 779 A1 beschrieben.

Alternative (A2): Harnstoffgruppen- und/oder urethangruppen-haltiger Baustein

Durch Dimerisierung von Diisocyanaten sind bekanntlich diisocyanatfunktionelle Uretdione zugänglich. Diese können an den zwei freien Isocyanat-Gruppen mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (III)

R1-X-H (III)

worin X für O oder N(R7) steht, wobei R7 für H, einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylarylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

unter Beibehaltung der Uretdionfunktion zu entsprechenden Uretdion-funktionellen Urethanen bzw. Harnstoffen umgesetzt werden.

Besonders geeignet sind die diisocyanatfunktionellen Uretdiondimere der unter Alternative (A1) genannten Diisocyanate.

Vorzugsweise steht X für Sauerstoff, so dass die freien Isocyanatgruppen-Gruppen zu Urethangruppen abreagieren. Es wird so ein Uretdion-funktionelles Diurethan erhalten.

Besonders bevorzugte isocyanatfunktionelle Uretdione sind die Dimere von Hexamethylendiisocyanat, TDI und IPDI.

Von den Alternativen (A1) und (A2) ist Alternative (A1) bevorzugt.

Amidgruppenhaltiger Baustein (B)

Desweiteren wird ein amidgruppenhaltiger Baustein (B) der Formel (V)

$$(HX)_k\text{-}R3\text{-}Z3\text{-}[R4\text{-}Z4\text{-}R5\text{-}Z5]_n\text{-}R6\text{-}E' \quad (V)$$

hergestellt, worin E‘ für E oder $COOR^d$ steht und R^d eine Schutzgruppe darstellt, die nach der Reaktion des Bausteins (B) mit Baustein (A) vorzugsweise hydrolytisch in Gruppe E

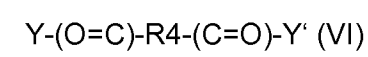
überführt wird. Die Gruppe R^d steht vorzugsweise für einen Rest gewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen, Alkenylgruppen oder Alkylarylgruppen, insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Allyl-, n-Butyl-, sec-Butyl, t-Butyl-, Benzhydryl- und Benzylgruppe sowie Trialkylsilylgruppen, insbesondere der Trimethylsilylgruppe.

Vorzugsweise steht E‘ für eine Gruppe E, ganz besonders bevorzugt für eine Gruppe COOH.

Der amidgruppenhaltige Baustein (B) wird vorzugsweise auf einem der folgenden Wege hergestellt.

Alternative B1:

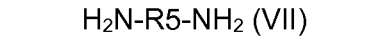
Eine oder mehrere Spezies der allgemeinen Formel (VI)



$$Y\text{-}(O{=}C)\text{-}R4\text{-}(C{=}O)\text{-}Y' \quad (VI)$$

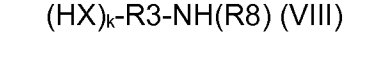
wobei Y und Y’ unabhängig voneinander für OR^e oder Halogenid stehen oder Y und Y‘ miteinander verbunden sind und gemeinsam als Y-Y‘ für ein Sauerstoffatom stehen, und wobei R^e für Wasserstoff oder R^d steht,

werden mit einem oder mehreren Diaminen der allgemeinen Formel (VII)



$$H_2N\text{-}R5\text{-}NH_2 \quad (VII)$$

gegebenenfalls in Gegenwart einer oder mehrerer Spezies der allgemeinen Formel (VIII)



$$(HX)_k\text{-}R3\text{-}NH(R8) \quad (VIII)$$

umgesetzt, wobei X wie in Formel (III) definiert ist und vorzugsweise für Sauerstoff steht, R8 vorzugsweise für H, oder für
einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthält und/oder eine oder mehrere Hydroxylgruppen trägt,
einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,
einen Alkylarylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder weniger bevorzugt für einen Rest $-R3'[-Z2-R2-[Z1-R1]_{m'}]_{k'}$ steht,
worin

R3‘ ein (k‘+1)-wertiger organischer Rest ist, der im Übrigen wie Rest R3 definiert ist,
R1, R2, Z1 und Z2 wie in Formel (I) definiert sind,
m‘ wie m definiert ist, mit der Maßgabe, dass
k = 1 bis 4, k‘ = 1 bis 4 und k + k‘ = 2 bis 5 gilt, vorzugsweise k + k‘ = 2 bis 4, besonders bevorzugt k + k‘ = 2 oder 3, ganz besonders bevorzugt k + k‘ = 2 ist,

und

und im Falle der Bildung eines endständigen Restes -R5-NH_2, dieser Rest

(a) mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (VIa)

Y-(O=C)-R6-E‘ (VIa)

worin, falls E‘ = (C=O)-Y‘ ist, Y und Y‘ wie in Formel (VI) definiert sind,

oder

(b) mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (X)

$H_2C=C(R^f)$-E’ (X)

wobei R^f für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Wasserstoff steht,

in einem solchen stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion bringt, dass der resultierende amidgruppenhaltige Baustein (B) genau eine Endgruppe E‘ enthält.

Bei den Dicarbonsäuren handelt es sich vorzugsweise um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische, lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Dicarbonsäuren mit wenigstens 2, besonders bevorzugt 3 bis 40 Kohlenstoff-Atomen.

Beispiele solcher Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Undecandisäure, 1,11-Undecandicarbonsäure, Dodecandisäure, Hexadecandisäure, Dokosandisäure Maleinsäure, Fumarsäure, Terephthalsäure oder Isophthalsäure, alleine

oder in Mischungen eingesetzt. Säureanhydride wie Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid, welche gegebenenfalls mit Alkyl- oder Alkylengruppen modifiziert sind wie z. B. Dodecenylbernsteinsäureanhydrid, sind ebenfalls in der Erfindung eingeschlossen. Polymere Dicarbonsäuren wie z. B. die Dicarbonsäure des Polybutadiens können ebenso verwendet werden wie hydroxyfunktionelle Dicarbonsäuren wie z. B. Weinsäure, Äpfelsäure und Hydroxyphthalsäure.

Auch dimerisierte Fettsäuren, dem Fachmann als Dimersäuren bekannt, sind als Dicarbonsäuren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Additive bevorzugt. Diese Dimersäuren können sowohl einen geringen Monomergehalt als auch einen Anteil von vorzugsweise nicht mehr als 5 Gewichtsprozent an Trimersäure aufweisen.

Geeignete oligomerisierten Fettsäuren sind vorzugsweise Dimere von ungesättigten Monocarbonsäuren, wobei die Monocarbonsäuren üblicherweise 10 bis 28 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 12 bis 24 Kohlenstoffatome, noch bevorzugter 14 bis 20 Kohlenstoffatome und ganz besonders bevorzugt 16 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen.

Ebenfalls geeignete oligomerisierten Fettsäuren sind vorzugsweise Dimere von ungesättigten langkettigen Monocarbonsäuren, wobei die langketigen Monocarbonsäuren üblicherweise 10 bis 28 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 12 bis 24 Kohlenstoffatome, noch bevorzugter 14 bis 20 Kohlenstoffatome und ganz besonders bevorzugt 16 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen, mit ungesättigten kurzkettigen Monocarbonsäure, wobei die kurzkettigen Monocarbonsäuren 3 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisen. Ein typisches Beispiel für ein derartiges Dimer ist 5-(oder 6-)Carboxy-4-hexylcyclohex-2-ene-1-oktansäure, eine monocyclische Dicarbonsäure mit 21 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugte Fettsäuren zur Herstellung der Dimersäuren sind z.B. Tallöl-Fettsäure, Ölsäure, Talgfettsäuren, Linolsäure, Linolensäure (cis- und trans-Isomere), Myristoleinsäure, cis-6-Hexadecensäure, (9E,12E)-octadeca-9,12-diensäure, Docosahexaensäure, Abietinsäure, Pimarsäure, Hexadecatriensäure, Parinarsäure, Eicosatriensäure, Eicosa-tetraensäure, Eicosapentaensäure, Heneicosapentaensäure, Docosapentaensäure, Docosahexaensäure, Tetracosapentaensäure, Tetracosahexaensäure (Nisinsäure), α-Elaeostearinsäure, β-Elaeostearinsäure, α-Calendulasäure, β-Calendulasäure, Crepeninsäure, Dihomo-γ-Linolensäure, Petroselinsäure, Punicasäure, 10E,12Z-Octadeca-9,11-diensäure, γ-Linolensäure, Eicosadiensäure, Arachidonsäure, Bosseopentaensäure, Docosadiensäure,

Docosatetraensäure, Docosapentaensäure, Tetracosatetraensäure, Tetracosapentaensäure, 5-Dodecensäure, 7-Tetradecensäure, Palmitoleinsäure, cis-13-Eicosensäure, Vaccensäure, 15-Docosensäure, 17-Tetracosensäure, Elaidinsäure, cis-11-Eicosensäure, Metsäure, Erucasäure, Nervonsäure.

Beispiele für geeignete hydroxyfunktionelle ungesättigte Fettsäuren zur Herstellung von Dimersäuren sind Dimorphencolsäure, Densipolsäure und Lesquerolsäure.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform gilt für die Spezies der Formel (VI), dass in dieser R4 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 30 bis 34 Kohlenstoffatomen steht. Ganz besonders bevorzugt stehen in (VI) die Reste Y und Y‘ jeweils für eine Hydroxylgruppe.

Weiterhin ist besonders bevorzugt, dass in der Spezies der Formel (VIa) R6 wie R4 definiert ist, ganz besonders bevorzugt identisch R4 ist. Ganz besonders bevorzugt stehen in (VIa) der Rest Y für eine Hydroxylgruppe und der Rest E‘ für eine Gruppe COOH.

Bei den Diaminen H_2N-R5-NH_2 handelt es sich vorzugsweise um Ethylendiamin, Neopentandiamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin, 2-Butyl-2-ethyl-1,5-Pentandiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, 1,8-Octamethylendiamin, 1,12-Dodecamethylendiamin, Cyclohexyldiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, sowie para- und meta-Xylylendiamin.

Ebenfalls eingesetzt werden können als Diamine solche, die Ethersauerstoffatome enthalten, wie beispielsweise 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,11-Dioxatetradecan-1,14-diamin, 4,7,10-Trioxadecan-1,13-diamin, Polyoxyalkylen-diamine, welche Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Gruppen, statistisch oder blockweise angeordnet, enthalten, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 148 bis 4000 g/mol besitzen und beispielsweise als Jeffamine® D 230, D 400, D 2000, D 4000 und Jeffamine® ED 600, ED 900, ED 2003 und EDR 148 von Huntsman erhältlich sind, Polytetrahydrofurandiamine wie z. B. Bis(3-Aminopropyl)polytetrahydrofuran 350, 750, 1100 und 2100 (die Zahlen geben das ungefähre Molekulargewicht an).

Bevorzugt werden 1,6-Hexamethylendiamin, 1,8-Octamethylendiamin und meta-Xylylendiamin eingesetzt.

Ebenfalls können Amine vom Typus H_2N-R“-NR‘-R“-NH_2 verwendet werden, wobei R‘ für (C1-C18)-Alkyl oder (C1-C4)-Alkoxy steht und R“ unabhängig für einen C1- bis C6-Alkylenrest steht. Ein Beispiel hierfür ist N,N'-Bis-(3-aminopropyl)methylamin.

Als Spezies der allgemeinen Formel $(HX)_k$-R3-NH(R8) werden vorzugsweise Monoaminoalkohole mit primärer Aminogruppe verwendet, wie beispielsweise 2-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-Ethyl-2-amino-1,3-propandiol und 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol. Es können jedoch auch beispielsweise Monoaminoalkohole mit einer sekundären Aminogruppe wie beispielsweise Diethanolamin, 3-(2-Hydroxyethylamino)-1-propanol oder Diisopropanolamin Verwendung finden. Besonders bevorzugt werden als Spezies der allgemeinen Formel $(HX)_k$-R3-NH(R8) folgende Monoaminoalkohole mit primärer Aminogruppe eingesetzt: 2-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol und 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, worunter 2-Aminoethanol und 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol ganz besonders bevorzugt sind. Alle vorgenannten Amine können an den Hydroxylgruppen alkoxyliert, insbesondere ethoxyliert und/oder propoxyliert vorliegen.

Das stöchiometrische Verhältnis der Ausgangsverbindungen wird so gewählt, dass der resultierende amidgruppenhaltige Baustein (B) genau eine Endgruppe E‘ enthält.

<u>Alternative B2:</u>

Alternativ zu B1 können zunächst ein oder mehrere Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formeln (IXa) und/oder (IXb)

$$HOOC\text{-}R4\text{-}NH_2 \text{ (IXa)} \quad \text{und/oder} \quad HOOC\text{-}R5\text{-}NH_2 \text{ (IXb)}$$

in einer Polykondensationsreaktion in Gegenwart einer oder mehrerer Spezies der allgemeinen Formel (VIII)

$$(HX)_k\text{-}R3\text{-}NH(R8) \text{ (VIII)},$$

worin X wie in Formel (III) definiert ist und vorzugsweise für Sauerstoff steht,
R8 vorzugsweise für H steht, oder für

einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthält und/oder eine oder mehrere Hydroxylgruppen trägt,
einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,
einen Alkylarylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder weniger bevorzugt für einen Rest -R3'[-Z2-R2-[Z1-R1]$_{m'}$]$_{k'}$ steht,
worin
R3' ein (k'+1)-wertiger organischer Rest ist, der im Übrigen wie Rest R3 definiert ist,
R1, R2, Z1 und Z2 wie in Formel (I) definiert sind,
m' wie m definiert ist, mit der Maßgabe, dass
k = 1 bis 4, k' = 1 bis 4 und k + k' = 2 bis 5 gilt, vorzugsweise k + k' = 2 bis 4, besonders bevorzugt k + k' = 2 oder 3, ganz besonders bevorzugt k + k' = 2 ist,

und die so erhaltenen Spezies wiederum

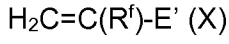
(a) mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (VIa)



worin, falls E' = (C=O)-Y' ist, Y und Y' wie in Formel (VI) definiert sind,

oder

(b) mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (X)

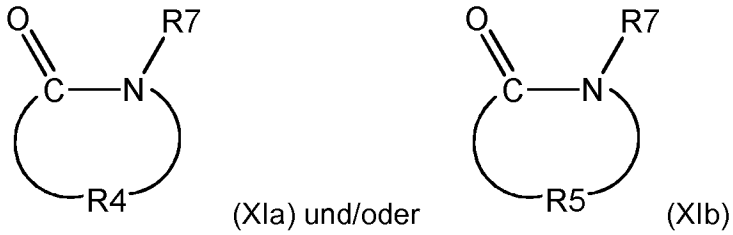


wobei R^f für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Wasserstoff steht,

in einem solchen stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion bringt, dass der resultierende amidgruppenhaltige Baustein (B) genau eine Endgruppe E' enthält.

Alternative B3:

Als weitere Alternative können ein oder mehrere Lactame der allgemeinen Formeln (XIa) und/oder (XIb)



wobei mindestens ein Rest R7 für Wasserstoff steht, durch ringöffnende Polymerisation

(a) in Gegenwart einer oder mehrerer Spezies der allgemeinen Formel (XII)

$$(HO)_k\text{-R3-COOH (XII)}$$

oder

(b) in Gegenwart einer oder mehrerer Spezies der allgemeinen Formel

$$(HX)_k\text{-R3-NH(R8) (VIII)},$$

worin
X wie in Formel (III) definiert ist und vorzugsweise für Sauerstoff steht,
R8 vorzugsweise für H steht, oder für
einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthält und/oder eine oder mehrere Hydroxylgruppen trägt,
einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,
einen Alkylarylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder weniger bevorzugt für einen Rest $-R3'[-Z2-R2-[Z1-R1]_{m'}]_{k'}$ steht,
worin
R3‘ ein (k‘+1)-wertiger organischer Rest ist, der im Übrigen wie Rest R3 definiert ist,
R1, R2, Z1 und Z2 wie in Formel (I) definiert sind,
m‘ wie m definiert ist, mit der Maßgabe, dass

k = 1 bis 4, k‘ = 1 bis 4 und k + k‘ = 2 bis 5 gilt, vorzugsweise k + k‘ = 2 bis 4, besonders bevorzugt k + k‘ = 2 oder 3, ganz besonders bevorzugt k + k‘ = 2 ist,

umgesetzt werden, wobei im Fall (b) die so erhaltenen Spezies wiederum

(c) mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (VIa)

$$Y\text{-}(O{=}C)\text{-}R6\text{-}E‘ \quad (VIa)$$

worin, falls E‘ = (C=O)-Y‘ ist, Y und Y‘ wie in Formel (VI) definiert sind,

oder

(d) mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (X)

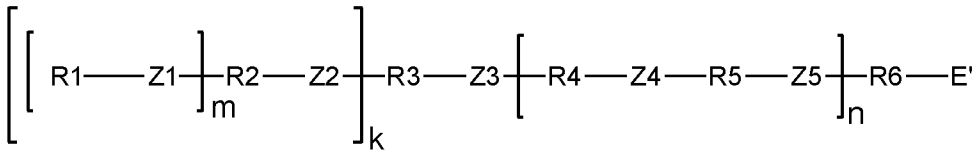
$$H_2C{=}C(R^f)\text{-}E’ \quad (X)$$

wobei R^f für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Wasserstoff steht,

in einem solchen stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion bringt, dass der resultierende amidgruppenhaltige Baustein (B) genau eine Endgruppe E‘ enthält.

Bildung der Spezies der Formel (I)

Durch Umsetzung des harnstoffgruppen- und/oder urethangruppenhaltigen Bausteins (A) mit dem amidgruppenhaltigen Baustein (B) wird die Struktur (Ia)



(Ia)

gebildet. Diese entspricht der Formel (I) wenn E’ für E steht. Steht E’ für $COOR^d$, worin R^d eine Schutzgruppe darstellt, so muss die Schutzgruppe in die Gruppe E überführt werden. Dies kann beispielsweise durch Hydrolyse unter Abspaltung des Alkohols R^dOH

geschehen. Gegebenenfalls erfolgt dabei oder anschließend eine Versalzung der Carbonsäuregruppe.

Prinzipiell kann die Herstellung der Spezies der Formel (I) erfolgen indem

(i) der Baustein (A) nach dem Verfahren (A1) und der Baustein (B) nach dem Verfahren nach (B1(a)) hergestellt wird und die Bausteine anschließend zu einer Spezies der allgemeinen Formel (Ia) umgesetzt werden, und falls E' für $COOR^d$ steht, E' in E umgesetzt wird; oder

(ii) der Baustein (A) nach dem Verfahren (A1) und der Baustein (B) nach dem Verfahren nach (B1(b)) hergestellt wird und die Bausteine anschließend zu einer Spezies der allgemeinen Formel (Ia) umgesetzt werden, und falls E' für $COOR^d$ steht, E' in E umgesetzt wird; oder

(iii) der Baustein (A) nach dem Verfahren (A1) und der Baustein (B) nach dem Verfahren nach (B2(a)) hergestellt wird und die Bausteine anschließend zu einer Spezies der allgemeinen Formel (Ia) umgesetzt werden, und falls E' für $COOR^d$ steht, E' in E umgesetzt wird; oder

(iv) der Baustein (A) nach dem Verfahren (A1) und der Baustein (B) nach dem Verfahren nach (B2(b)) hergestellt wird und die Bausteine anschließend zu einer Spezies der allgemeinen Formel (Ia) umgesetzt werden, und falls E' für $COOR^d$ steht, E' in E umgesetzt wird; oder

(v) der Baustein (A) nach dem Verfahren (A1) und der Baustein (B) nach dem Verfahren nach (B3(a)) hergestellt wird und die Bausteine anschließend zu einer Spezies der allgemeinen Formel (Ia) umgesetzt werden, und falls E' für $COOR^d$ steht, E' in E umgesetzt wird; oder

(vi) der Baustein (A) nach dem Verfahren (A1) und der Baustein (B) nach dem Verfahren nach (B3(b)(c)) hergestellt wird und die Bausteine anschließend zu einer Spezies der allgemeinen Formel (Ia) umgesetzt werden, und falls E' für $COOR^d$ steht, E' in E umgesetzt wird; oder

(vii) der Baustein (A) nach dem Verfahren (A1) und der Baustein (B) nach dem Verfahren nach (B3(b)(d)) hergestellt wird und die Bausteine anschließend zu einer Spezies der allgemeinen Formel (Ia) umgesetzt werden, und falls E' für $COOR^d$ steht, E' in E umgesetzt wird.

Insbesondere können eine oder mehrere aus Verfahren (A1) und/oder Verfahren (A2) resultierende Spezies mit einer oder mehreren aus Verfahren (B1), Verfahren (B2) und/oder Verfahren (B3) resultierenden Spezies umgesetzt werden. Falls E' für $COOR^d$

steht, wobei R^d eine Schutzgruppe darstellt, wird anschließend die Schutzgruppe abgespalten, wobei E‘ gegebenenfalls unter Versalzung, in E überführt wird.

In vorgenannten Verfahrensabläufen (i) bis (vii) kann anstelle des Verfahrens (A1), auch das weniger bevorzugte Verfahren (A2) zur Herstellung des Bausteins (A) durchgeführt werden.

Besonders bevorzugt sind die Verfahrensabläufe (i) und (ii), ganz besonders bevorzugt ist Verfahrensablauf (i).

Insbesondere ist der Verfahrensablauf (i) bevorzugt, bei dem die Spezies der allgemeinen Formeln (VI) und (VIa) identisch sind und die Stöchiometrie der Komponenten so gewählt wird, dass bei der Herstellung von Baustein (B) erhalten nach dem Verfahren (B1) direkt ein Baustein mit dem endständigen Rest -R6-E entsteht, das heißt, dass die Verfahrensschritte B1(a) und B1(b) entfallen.

Lager- und Lieferformen der erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel

Für die praktische Anwendbarkeit ist es zweckmäßig, die erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel in flüssiger Form, vorzugsweise in unter Anwendungsbedingungen flüssiger Form, besonders bevorzugt in bei Raumtemperatur, das heißt bei 25°C, flüssiger Form zur Verfügung zu stellen. Der Begriff „flüssige Form“ ist hierin weitgefasst, so dass hierunter beispielsweise jegliche flüssige Form von dünnflüssig über viskos und hochviskos bis hin zu pastös oder gelartig zu verstehen ist. Vorzugsweise liegen auch die diese erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel enthaltenden, erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen bei Raumtemperatur in flüssiger Form vor, besonders bevorzugt als Lösung des Rheologiesteuerungsmittels in einem Lösemittel.

Als Lösemittel geeignet sind alle bekannten organischen Lösemittel, so zum Beispiel Alkohole, Ester, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Lösungsmittel, insbesondere polar-aprotische Lösemittel.

In einer besonderen Ausführungsform liegen die erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen als Lösung in aprotischen organischen Lösemitteln vor. Besonders geeignet sind polare, aprotische organische Lösemittel, ganz besonders bevorzugt solche, die gewählt werden aus der Gruppe der Amide, Lactame,

Sulfoxide und ionischen Flüssigkeiten (das heißt organischen Salzen mit einem Schmelzpunkt ≤ 80 °C). Es ist daher bevorzugt, die Herstellung entsprechender erfindungsgemäßer Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen in diesen polaren, aprotischen organischen Lösemitteln beziehungsweise ionischen Flüssigkeiten durchzuführen.

Besonders bevorzugte polare, aprotische organische Lösemittel sind hierbei substituierte oder unsubstituierte, vorzugsweise unsubstituierte N-Alkylbutyrolactame, Dialkylsulfoxide, substituierte oder unsubstituierte Amide, insbesondere Carbonsäureamide. Beispiele für N-Alkylbutyrolactame sind N-Methylbutyrolactam, N-Ethylbutyrolactam, N-Octylbutyrolactam und N-Hydroxyethylbutyrolactam. Ein Beispiel für ein Dialkylsulfoxid ist Dimethylsulfoxid. Beispiele für Amide sind N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dialkylamidoalkylester, N,N-Dialkylamidoalkylether, Hexamethylphosphorsäuretriamid und Acylmorpholine. Bevorzugte als Lösemittel geeignete ionische Flüssigkeiten sind substituierte Imidazoliumsalze wie z.B. 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumethylsulfat, 1-Butyl-3-methylimidazoliumethylsulfat, 1-Ethyl-3 methylimidazoliumthiocyanat und 1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat. Entsprechende Lösemittel können auch in Kombinationen eingesetzt werden.

Unter den Lösemitteln sind Dimethylsulfoxid und insbesondere solche N-Alkylbutyrolactame bevorzugt, deren stickstoffgebundener Alkylrest linear oder verzweigt, vorzugsweise linear ist und der Alkylrest 1 bis 20 oder vorzugsweise 1 bis 16, besonders bevorzugt 1 bis 12 und ganz besonders bevorzugt 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, sowie auch N,N-Dimethylamidoalkylester, N,N-Dimethylamidoalkylether, Formylmorpholin und Acetylmorpholin.

Je nach Anwendungsfall werden solche Lösemittel besonders bevorzugt, die eine entsprechende Mischbarkeit mit Wasser aufweisen, so z.B. N-Methylbutyrolactam, N-Ethylbutyrolactam, N-Propylbutyrolactam, N-Butylbutyrolactam, und Dimethylsulfoxid.

Um die Lösungseigenschaften der Lösemittel zu verbessern, werden häufig auch Salze, das heißt ionogene Verbindungen zugesetzt. Bevorzugt handelt es sich dabei um Salze von Kationen der Hauptgruppen I und II des Periodensystems der Elemente (Alkali- und Erdalkalimetalle) oder um Ammoniumsalze, bevorzugt um Lithium-, Calcium- oder Magnesiumsalze, besonders bevorzugt um Lithium- oder Calciumsalze. Als Anionen bevorzugt sind einwertige Anionen, besonders bevorzugt Halogenid, Pseudohalogenid,

Formiat, Acetat und/oder Nitrat, ganz besonders bevorzugt Chlorid, Acetat und/oder Nitrat.

Die erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform neben einem oder mehreren der erfindungsgemäßen Harnstoff- und/oder Urethan-substituierten Amide der Formel (I) beziehungsweise den erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß hergestellten Rheologiesteuerungsmitteln ein organisches Lösemittel, vorzugsweise ein polares, aprotisches organisches Lösemittel und gegebenenfalls eine oder mehrere ionogene Verbindungen. Als organische Lösemittel und ionogene Verbindungen sind insbesondere die vorgenannten, unter der Überschrift *„Lager- und Lieferformen der erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel“* aufgeführten bevorzugt.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzung,

(i) 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 15 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Harnstoff- und/oder Urethan-substituierter Amide der Formel (I) oder Rheologiesteuerungsmittel erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren,

(ii) 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 85 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 55 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer Lösemittel, und

(iii) 0 bis 4 Gew.-% vorzugsweise 0 bis 3 Gew.-%, besonders und ganz bevorzugt 0 bis 2 Gew.-% einer oder mehrerer ionogener Verbindungen.

Besteht die vorgenannte Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzung aus den vorgenannten Bestandteilen (i), (ii) und (iii), so addieren sich die prozentualen Angaben der für (i), (ii) und (iii) breitesten Bereiche beziehungsweise vorzugsweisen Bereiche beziehungsweise besonders bevorzugten Bereiche beziehungsweise ganz besonders bevorzugten Bereiche jeweils zu 100 Gew.-%. Beispielweise gilt für einen solchen Fall, dass sich 5 bis 70 Gew.-% (i), 30 bis 95 Gew.-% (ii) und 0 bis 3 Gew.-% (iii) zu 100 Gew.-% addieren bzw. dass sich 10 bis 60 Gew.-% (i), 40 bis 90 Gew.-% (ii) und 0 bis 2,5 Gew.-% (iii) zu 100 Gew.-% addieren, etc.

In allen vorgenannten und nachfolgend aufgeführten Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen ist es bevorzugt, dass es sich beim Lösemittel um ein polares, vorzugsweise aprotisches organisches Lösemittel handelt, welches wiederum vorzugsweise gewählt wird aus der Gruppe bestehend aus N-Alkylbutyrolactamen, Dialkylsulfoxiden und Carbonsäureamiden.

In allen vorgenannten und nachfolgend aufgeführten Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen ist es bevorzugt, dass es sich bei der ionogenen Verbindung um ein Salz handelt, welches vorzugsweise gewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Halogeniden, Pseudohalogeniden, Formiaten, Acetaten und Nitraten, besonders bevorzugt gewählt wird aus der Gruppe der Halogenide und Nitrate.

Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzung,

(i) 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Harnstoff- und/oder Urethan-substituierter Amide der Formel (I) oder Rheologiesteuerungsmittel erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren,
(ii) 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Lösemittel, und
(iii) 0 bis 3 Gew.-% einer oder mehrerer ionogener Verbindungen.

Wenn sich vorgenannte Bestandteile (i), (ii) und (iii) zu 100 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzung addieren, so besteht diese aus (i), (ii) und (iii).

Ganz besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzung,

(i) 15 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Harnstoff- und/oder Urethan-substituierter Amide der Formel (I) oder Rheologiesteuerungsmittel erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren,
(ii) 50 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Lösemittel ausgewählt aus der Gruppe der polar aprotischen organischen Lösemittel,

(iii) 0 bis 2,5 Gew.-% einer oder mehrerer ionogener Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Pseudohalogenide, Formiate, Acetate, Nitrate.

Wenn sich vorgenannte Bestandteile (i), (ii) und (iii) zu 100 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzung addieren, so besteht diese aus (i), (ii) und (iii).

Äußerst bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzungen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzung,

(i) 15 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Harnstoff- und/oder Urethan-substituierter Amide der Formel (I) oder Rheologiesteuerungsmittel erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren,
(ii) 55 bis 85 Gew.-% eines organischen Lösemittels ausgewählt aus der Gruppe umfassend N-Alkylbutyrolactame, Dialkylsulfoxide und Carbonsäureamide,
(iii) 0 bis 2 Gew.-% einer oder mehrerer ionogener Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide und Nitrate.

Wenn sich vorgenannte Bestandteile (i), (ii) und (iii) zu 100 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzung addieren, so besteht diese aus (i), (ii) und (iii).

Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Rheologieadditive

Die erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel eignen sich bevorzugt zur Rheologiesteuerung von flüssigen wässrigen oder nicht-wässrigen Systemen, insbesondere jedoch von wässrigen Systemen.

Wässrige Systeme sind solche, die als Hauptlösemittel oder sogar als einziges Lösemittel Wasser enthalten. Vorzugsweise sind wässrige Systeme solche, die weniger als 35 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% an organischen Lösemitteln bezogen auf die Summe der Gewichtsteile an organischen Lösemitteln plus Wasser enthalten. Wässrige Systeme können neben den gegebenenfalls versalzten Spezies der Formel (I) wasserlösliche organische oder anorganische Substanzen, beispielsweise auch Salze, insbesondere die

im vorangegangenen Abschnitt genannten ionogenen Verbindungen enthalten.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen zur Rheologiesteuerung einer flüssigen Zusammensetzung. Diese flüssige Zusammensetzung liegt bevorzugt als Beschichtungsmittel, insbesondere als Lack, als Kunststoffformulierung, als Pigmentpaste (z.B. Effektpigmentpaste), als Dichtstoffformulierung, als Kosmetikum, als Keramikformulierung, als Klebstoffformulierung, als flüssige Formulierungen zum Einsatz bei der Gas- und Ölförderung, als flüssige Formulierung zur Herstellung von elektrischen Bauelementen und Schaltkreisen (z.B. bei sog. „printed electronics“), als flüssige Formulierung zum Einsatz in Energiespeichermedien (z.B. Batterien), als Reinigungsmittel, als Vergussmasse, als Baustoffformulierung, als Schmierstoff, als Spachtelmasse, als Wachsemulsion, als Metallbearbeitungs-Flüssigkeit (Metal Working Fluid), in Form eines Sprühmittels (z.B. als sog. Deposition Aid in Pflanzenschutzmitteln), als Druckfarbe oder als Tinte, beispielsweise als Inkjet-Tinte, vor.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung eine flüssige Zusammensetzung, die als Beschichtungsmittel, als Kunststoffformulierung, als Pigmentpaste (z.B. Effektpigmentpaste), als Dichtstoffformulierung, als Kosmetikum, als Keramikformulierung, als Klebstoffformulierung, als flüssige Formulierungen zum Einsatz bei der Gas- und Ölförderung, als flüssige Formulierung zur Herstellung von elektrischen Bauelementen und Schaltkreisen, als flüssige Formulierung zum Einsatz in Energiespeichermedien, als Reinigungsmittel, als Vergussmasse, als Baustoffformulierung, als Schmierstoff, als Spachtelmasse, als Wachsemulsion, als Metallbearbeitungs-Flüssigkeit, in Form eines Sprühmittels, als Druckfarbe oder als Tinte vorliegt und welche vorzugsweise 0,1 bis 7 Gew.-% des erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittels, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung enthält. Bevorzugt betrifft die Erfindung eine flüssige Zusammensetzung (das heißt eine Formulierung), welche 0,2 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Zusammensetzung inklusive des erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittels.

Besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitung als Rheologiesteuerungsmittel zur Rheologiesteuerung von Lacken, Druckfarben, Tinten (wie zum Beispiel Inkjet-Tinten), Kunststoff-Formulierungen, Kosmetikzubereitungen, Reinigungsmitteln, Baustoff-Formulierungen, Metallbearbeitungsflüssigkeiten,

Schmiermittel, Schmierstoffen und/oder Klebstoffen sowie bei Formulierungen, die bei der Erdgas- und Erdölförderung eingesetzt werden.

Bei den Lacken, Druckfarben und Tinten, insbesondere Inkjet-Tinten, handelt es sich vorzugsweise um wasserbasierte Lacke, Druckfarben und Tinten, insbesondere Inkjet-Tinten. Lacke sind in unterschiedlichsten Anwendungsfeldern einsetzbar, unter anderem im Bereich Automobillacke, Bautenlacke, Schutzlacke, unter anderen zur Lackierung von Schiffen und Brücken, Can- und Coil-Coating-Lacke, Holz- und Möbellacke, Industrielacke, Lacke zur Lackierung von Kunststoffen, Drahtlacke, Beschichtungsmittel zur Beschichtung von Lebensmitteln und Saatgut sowie auch als sogenannte Color Resists, welche für Farbfilter, beispielsweise in Flüssigkristall-Displays eingesetzt werden. Der Anwendungsbereich Lacke umfasst auch pastöse Materialien, welche in der Regel einen sehr hohen Anteil an Feststoffen und einen geringen Anteil von flüssigen Komponenten aufweisen, beispielsweise sogenannte Pigmentpasten oder auch Pasten auf Basis von Effektpigmenten wie beispielsweise Metalleffektpigmenten, wie zum Beispiel Aluminumpigmenten, Silberpigmenten, Messingpigmenten, Zinkpigmenten, Kupferpigmenten, Bronzepigmenten wie Goldbronzen, feuergefärbten Bronzen oder Eisenoxid-Aluminium-Pigmenten. Ebenfalls zu den Effektpigmenten zählen beispielsweise Interferenzpigmente bzw. Perlglanzpigmente wie beispielsweise Metalloxid-Glimmerpigmente, Fischsilber, Bismutoxidchlorid oder basisches Bleicarbonat.
Bei den Kunststoff-Formulierungen kann es sich um (flüssige) Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Kunststoff-Materialien handeln, die bevorzugt durch einen chemischen Vernetzungsprozess („Härtung“ zu einem Duromer) umgesetzt werden. Bevorzugte Kunststoffzubereitungen sind ungesättigte Polyesterharze, Vinylesterharze, Acrylatharze, Epoxidharze, Polyurethanharze, Formaldehydharze (wie Melamin-Formaldehyd oder Harnstoff-Formaldehyd). Diese können unter unterschiedlichsten Bedingungen ausgehärtet werden, so z.B. bei Raumtemperatur (kalthärtende Systeme) oder bei erhöhter Temperatur (heißhärtende Systeme), gegebenenfalls auch unter Aufbringung von Druck („Closed Mold“-Applikation, Sheet Molding Compound oder Bulk Molding Compound). Zu den Kunststoff-Formulierungen zählen auch PVC-Plastisole. In einer besonderen Ausführungsform liegt das flüssige Ausgangsmaterial wasserhaltig oder in einem sehr polaren organischen Medium vor.

Bei den Kosmetikzubereitungen kann es sich um mannigfaltige, bevorzugt wasserbasierte, flüssige Kompositionen handeln, die im sogenannten Personal Care- oder auch Health Care-Bereich eingesetzt werden, so z.B. Lotionen, Cremes, Pasten wie beispielsweise Zahnpasta, Schäume wie beispielsweise Rasierschaum, Gele wie

beispielsweise Rasiergel, Duschgel oder Arzneiwirkstoffe in gelförmiger Formulierung, Haarshampoo, Flüssigseifen, Nagellacke, Lippenstifte und Haarfärbemittel.

Bei den sogenannten Wachsemulsionen handelt es sich bevorzugt um Dispersionen von bei Raumtemperatur festen Wachsen in partikulärer Form in Wasser oder einem organischen Medium.

Bei den Sprühmitteln (als Deposition Aids) steht durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel die Abdriftminderung bzw. Abdriftvermeidung („drift reduction“), vorzugsweise in wässrigen Sprühmitteln, im Vordergrund.

Bei den Baustoff-Formulierungen kann es sich um bei Verarbeitung flüssige oder pastöse Materialien handeln, die im Bausektor eingesetzt werden und bevorzugt wässrig sind und nach Aushärtung fest werden, so z.B. hydraulische Bindemittel wie Beton, Zement, Mörtel, Fliesenkleber und Gips.

Bei den Metallbearbeitungsflüssigkeiten kann es sich bevorzugt um wasserbasierte Systeme handeln. Beispiele hierfür stellen Schneideflüssigkeiten, Bohrflüssigkeiten (wie sie bei der Metallbearbeitung eingesetzt werden), Trennmittel (häufig in Form von wässrigen Emulsionen, beispielsweise für Aluminium-Druckguss und Gießerei-Anwendungen), Gießereischlichten („Foundry washes“ bzw. „Foundry Coatings“) und Flüssigkeiten für die Oberflächenbehandlung von Metallen (beispielsweise „Surface Finishing“, Oberflächenreinigung und Galvanisierung) dar.

Bei den Schmierstoffen handelt es sich um – vorzugsweise wasserbasierte - Mittel, welche zur Schmierung eingesetzt werden, das heißt, die der Verringerung von Reibung und Verschleiß, sowie der Kraftübertragung, Kühlung, Schwingungsdämpfung, Dichtwirkung und dem Korrosionsschutz dienen, wobei hier flüssige Schmierstoffe bevorzugt sind.

Bei den flüssigen Formulierungen zum Einsatz bei der Gas- und Ölförderung handelt es sich um vorzugsweise wasserbasierte Flüssigkeiten, die bei der Erschließung einer Lagerstätte oder auch bei der sich anschließenden Ausbeutung derselben zum Einsatz kommen. Bevorzugt sind hier Bohrspülmittel, auch als Bohrschlämme oder Drilling Fluids bezeichnet. Ein Anwendungsgebiet für entsprechende wässrige Formulierungen stellt

beispielsweise das sog. „hydraulic fracturing“ dar. Ein weiteres Anwendungsgebiet stellen ölbasierte Bohrschlämme dar.

Reinigungsmittel können der Reinigung von unterschiedlichsten Objekten dienen. Sie bewirken oder unterstützen die Entfernung von Verunreinigungen, Rückständen und Anhaftungen. Zu den Reinigungsmitteln zählen auch Waschmittel (v.a. zur Reinigung von Textilien, deren Vorprodukten und Leder), Putzmittel und Waschmittel sowie Mittel zur Körperpflege.

Bei den Klebstoffen kann es sich um alle unter Verarbeitungsbedingungen flüssigen Prozesswerkstoffe handeln, welche Fügeteile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit verbinden können. Bevorzugt sind hier wasserbasierte Klebstoffe.

Im Folgenden wird die Erfindung durch Beispiele veranschaulicht.

BEISPIELE

Testmethoden

Bestimmung des Molekulargewichts:

Das zahlenmittlere Molekulargewicht ist das Zahlenmittel der mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmten Molmassenverteilung. Die Molmassenverteilung wurde gemäß DIN 55672 Teil 1:2007-08 bestimmt. Als Eluent wurde eine Lösung von Dibutylamin (1 Vol.-%) in Tetrahydrofuran verwendet. Zur Kalibrierung wurden engverteilte, linear aufgebaute Polystyrol-Standards mit Molekulargewichten zwischen M_P 1000000 und M_P 162 g/mol analysiert.

Bestimmung der Aminzahl:

Die Bestimmung der Aminzahl erfolgte gemäß DIN 53176:2002-11, wobei 2-Propanol als Lösemittel für die Titration verwendet wurde. Die Probe (mindestens 0,5 g) wird auf 0,1 mg genau in ein 80 ml-Becherglas eingewogen und in 50 ml 2-Propanol gelöst. Gegebenenfalls wird die Probe bis zum vollständigen Lösen leicht erwärmt. Die Probe wird auf den Magnetrührer gestellt und die Elektrode vollständig eingetaucht. Die Probe wird mit 0,1 n isopropanolischer Salzsäure titriert.

Bestimmung der Säurezahl:

Die Bestimmung der Säurezahl erfolgte gemäß DIN EN ISO 2114:2002-06, wobei 2-Propanol als Lösemittel für die Titration verwendet wurde. Die Probe (mindestens 0,5 g) wird auf 0,1 mg genau in ein 80 ml-Becherglas eingewogen und in 50 ml 2-Propanol gelöst. Gegebenenfalls wird die Probe bis zum vollständigen Lösen leicht erwärmt. Die Probe wird auf den Magnetrührer gestellt, die Elektrode vollständig eingetaucht. Die Probe wird mit 0,1 n ethanolischer KOH titriert.

Bestimmung der Hydroxylzahl:

Die Bestimmung der Hydroxylzahl der für die Synthese der Isocyanat-/Uretdion-Addukte eingesetzten OH-funktionellen Rohstoffe erfolgte gemäß DIN ISO 4629-1:1998-07. Die Probe (mindestens 0,5 g) wird auf 0,1 mg genau in ein 80 ml-Wägegläschen mit Schliffdeckel eingewogen und in 4,8 ml OH-Zahl-Reagenz (14.4 g p-Toluolsulfonsäure werden in 360 ml Ethylacetat gelöst und mit ca. 60 ml Essigsäureanhydrid versetzt) gelöst. Das Reagenz wird mit einer Bürette bzw. einem Dispenser zugegeben. Die Probe wird 15 min bei 50°C in einem Wasserbad oder Blockthermostat temperiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Probe zur Zersetzung des überschüssigen

Essigsäureanhydrids mit ca. 30 ml eines Pyridin-Wassergemisches (3:1) versetzt und ca. 5 min gerührt. Anschließend wird die Probe mit 0.5 n ethanolischer KOH titriert.

Die Bestimmung der Hydroxylzahl der Polyamid-Bausteine („AM“) erfolgte über eine an die DIN ISO 4629 angelehnte Methode. Die Probe (mindestens 0,5 g) wird in ein 80 ml-Wägegläschen mit Schliffdeckel genau eingewogen und in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 10,0 ml OH-Zahl-Reagenz A2 (12,5 g 4-Dimethylaminopyridin werden in ca. 500 ml Tetrahydrofuran gelöst) und 5,0 ml Reagenz B (ca. 25 ml Essigsäureanhydrid werden in ca. 500 ml Tetrahydrofuran gelöst) wird die Probe 30 min auf dem Magnetrührer gerührt. Es werden ca. 2,0 ml Wasser zugegeben und nochmals 10 min. gerührt. Anschließend wird die Probe potentiometrisch mit 0.2 n ethanolischer KOH titriert.

Bestimmung des Isocyanat-Gehalts:

Die Bestimmung des Isocyanat-Gehalts erfolgte gemäß DIN EN ISO 9369:1997-08. Die Probe (mindestens 0,5 g) wird auf 0,1 mg genau in ein 80 ml-Becherglas eingewogen und in ca. 5 ml Chlorbenzol gelöst (ggf. unter Erwärmen). Nach Zugabe von 9,5 ml 0.2 n Dibutylaminlösung (in Chlorbenzol) wird die Probe gerührt und nach kurzer Reaktionszeit (1 min) ca. 30 ml Ethanol zugegeben. Anschließend wird das überschüssige Dibutylamin mit 0,1 n isopropanolischer Salzsäure zurücktitriert.

Tabelle 1: Eingesetzte Rohstoffe

Rohstoff-Handelsname	**Hersteller**	**Chem. Beschreibung**
Pripol 1006	Croda	Dimerfettsäure
Desmodur T100	Bayer MaterialScience (Covestro)	2,4-Toluylendiisocyanat
Desmodur T65	Bayer MaterialScience (Covestro)	Mischung aus 35% 2,6-Toluylendiisocyanat und 65% 2,4-Toluylendiisocyanat
Desmodur T80	Bayer MaterialScience (Covestro)	Mischung aus 20% 2,6-Toluylendiisocyanat und 80% 2,4-Toluylendiisocyanat
Desmodur N3400	Bayer MaterialScience (Covestro)	aliphatisches Polyisocyanat (HDI-Uretdion)
DBTL	Brenntag	Dibutylzinndilaurat
Jeffamin ED-600	Huntsman	Polyetherdiamin

Herstellung von Isocyanat-Addukten (AD) als harnstoffgruppen- und/oder urethangruppen-haltige Bausteine (A)

Isocyanat-Addukt AD1:

Zunächst werden 90,00 g eines Monoaddukts gemäß der Patentschrift EP 1188779 aus einem Laurylalkohol und 2,4-Toluylendiisocyanat hergestellt. Das Reaktionsprodukt ist wachsartig und hat einen NCO-Gehalt von 11,1 Gew.-%.

Isocyanat-Addukt AD2:

Zunächst werden 436,8 g eines Monoaddukts gemäß der Patentschrift EP 1188779 aus einem Polyethylenglycolmonomethylether mit einer Hydroxylzahl von 125 mg KOH/g und einem Gemisch aus 35% 2,6-Toluylendiisocyanat und 65% 2,4-Toluylendiisocyanat hergestellt.

Isocyanat-Addukt AD3:

Es werden 125 g eines Monoaddukts gemäß der Patentschrift EP 1188779 aus Butylpolyethylenglycol mit einer Hydroxylzahl von 270 mg KOH/g und einem Gemisch aus 35% 2,6-Toluylendiisocyanat und 65% 2,4-Toluylendiisocyanat hergestellt.

Isocyanat-Addukt AD4:

Es werden 125 g eines Monoaddukts gemäß der Patentschrift EP 1188779 aus einem mit 5 mol Ethylenoxid ethoxylierten C13-C15 Fettalkohol mit einer Hydroxylzahl von 140 mg KOH/g und einem Gemisch aus 20% 2,6-Toluylendiisocyanat und 80% 2,4-Toluylendiisocyanat hergestellt. Das hergestellte Addukt enthält 7,15 Gew.-% NCO.

Isocyanat-Addukt AD5:

Es werden 200 g eines Monoaddukts gemäß der Patentschrift EP 1188779 aus einem Isotridecylalkohol und einem Gemisch aus 20% 2,6-Toluylendiisocyanat und 80% 2,4-Toluylendiisocyanat hergestellt. Das hergestellte Addukt enthält 10,7 Gew.-% NCO.

Isocyanat-Addukt AD6:

Es werden 200 g eines Monoaddukts gemäß der Patentschrift EP 1188779 aus Butylpolyethylenglycol mit einer Hydroxylzahl von 270 mg KOH/g und Isophorondiisocyanat hergestellt. Das hergestellte Addukt enthält 8,10 Gew.-% NCO.

Uretdion-Addukt AD7:

Ein Vierhalskolben wird mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler versehen. Es werden 71,42 g (0,14 mol) eines Polyethylenglycolmonomethylethers mit einer Hydroxylzahl von 113 mg KOH/g eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 28,57 g (0,07 mol) Desmodur N3400 mittels eines Tropftrichters innerhalb von 10 Minuten zugegeben und die Mischung über einen Zeitraum von 10 Minuten homogenisiert. Im Anschluss werden 0,01 g DBTL zur Katalyse der Reaktion zugegeben. Nach 3 Stunden Reaktionszeit bei 80°C erhält man eine helle, viskose Flüssigkeit.

<u>Herstellung von Polyamiden (AM) als amidgruppenhaltige Bausteine (B)</u>

Polyamid AM1:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Wasserabscheider werden 29,64 g N-Ethylpyrrolidon eingewogen und mit 0,07 mol Hexamethylendiamin (10,27 g einer 80%-igen wässrigen Lösung) und 0,035 mol Aminoethanol (2,14 g) versetzt. Die Lösung wird auf 100°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. 0,105 mol (61,95 g) Dimerfettsäure werden bei 100°C zu dieser Lösung zudosiert. Unter Wasserabscheidung wird die Temperatur stufenweise bis auf 170°C erhöht und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis kein weiteres Reaktionswasser überdestilliert. Die Reaktionskontrolle erfolgt über eine Bestimmung der Aminzahl des hergestellten Produkts. Die Hydroxylzahl beträgt 18,9 mg KOH/g.

Polyamid AM2:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Wasserabscheider werden 39,71 g N-Ethylpyrrolidon eingewogen und mit 0,105 mol Hexamethylendiamin (15,40 g einer 80%-igen wässrigen Lösung) und 0,035 mol Aminoethanol (2,14 g) versetzt. Die Lösung wird auf 100°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. 0,14 mol (82,60 g) Dimerfettsäure werden bei 100°C zu dieser Lösung zudosiert. Unter Wasserabscheidung wird die Temperatur stufenweise bis auf 170°C erhöht und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis kein weiteres Reaktionswasser überdestilliert. Die Reaktionskontrolle erfolgt über eine Bestimmung der Aminzahl des hergestellten Produkts. Die Hydroxylzahl beträgt 14,1 mg KOH/g.

Polyamid AM3:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Wasserabscheider werden 30,23 g N-Methylpyrrolidon eingewogen und mit 0,07 mol m-Xylylendiamin (9,59 g) und 0,035 mol Aminoethanol (2,14 g) versetzt. Die Lösung wird auf 100°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. 0,105 mol (61,95 g) Dimerfettsäure werden bei 100°C zu dieser Lösung zudosiert. Unter Wasserabscheidung wird die Temperatur stufenweise bis auf 170°C erhöht und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis kein weiteres Reaktionswasser überdestilliert. Die Reaktionskontrolle erfolgt über eine Bestimmung der Aminzahl des hergestellten Produkts. Die Hydroxylzahl beträgt 18,9 mg KOH/g.

Polyamid AM4:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Wasserabscheider werden 30,42 g N-Methylpyrrolidon eingewogen und mit 0,08 mol Jeffamin ED-600 (48,48 g), 0,08 mol Aminoethanol (4,89 g) und 0,16 mol (23,38 g) Adipinsäure versetzt. Die Apparatur wird mit Stickstoff inertisiert und die Mischung unter Wasserabscheidung stufenweise bis auf 170°C erhitzt und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis kein weiteres

Reaktionswasser überdestilliert. Die Reaktionskontrolle erfolgt über eine Bestimmung der Aminzahl des hergestellten Produkts. Die Hydroxylzahl beträgt 45,9 mg KOH/g.

Polyamid AM5:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Wasserabscheider werden 29,85 g N-Methylpyrrolidon eingewogen und mit 0,07 mol Hexamethylendiamin (10,27 g einer 80%-igen wässrigen Lösung) und 0,035 mol 1-Amino-2-propanol (2,63 g) versetzt. Die Lösung wird auf 100°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. 0,105 mol (61,95 g) Dimerfettsäure werden bei 100°C zu dieser Lösung zudosiert. Unter Wasserabscheidung wird die Temperatur stufenweise bis auf 170°C erhöht und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis kein weiteres Reaktionswasser überdestilliert. Die Reaktionskontrolle erfolgt über eine Bestimmung der Aminzahl des hergestellten Produkts. Die Hydroxylzahl beträgt 21,4 mg KOH/g.

Polyamid AM6:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Wasserabscheider werden 24,65 g N-Octylpyrrolidon eingewogen und mit 0,15 mol Hexamethylendiamin (22,01 g einer 80%-igen wässrigen Lösung) und 0,05 mol Aminoethanol (3,06 g) versetzt. Die Lösung wird auf 100°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. 0,2 mol (40,45 g) Decandisäure werden bei 100°C portionsweise zu dieser Lösung zugegeben. Unter Wasserabscheidung wird die Temperatur stufenweise bis auf 190°C erhöht und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis kein weiteres Reaktionswasser überdestilliert. Die Reaktionskontrolle erfolgt über eine Bestimmung der Aminzahl des hergestellten Produkts. Die Hydroxylzahl beträgt 34,0 mg KOH/g.

Polyamid AM7:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Wasserabscheider werden 29,85 g N-Octylpyrrolidon eingewogen und mit 0,07 mol Hexamethylendiamin (10,27 g einer 80%-igen wässrigen Lösung) und 0,035 mol 1-Amino-2-propanol (2,63 g) versetzt. Die Lösung wird auf 100°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. 0,105 mol (61,95 g) Dimerfettsäure werden bei 100°C zu dieser Lösung zudosiert. Unter Wasserabscheidung wird die Temperatur stufenweise bis auf 170°C erhöht und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis kein weiteres Reaktionswasser überdestilliert. Die Reaktionskontrolle erfolgt über eine Bestimmung der Aminzahl des hergestellten Produkts. Die Hydroxylzahl beträgt 19,6 mg KOH/g.

Polyamid AM8:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Wasserabscheider werden 30,23 g N-Octylpyrrolidon eingewogen und mit 0,07 mol m-Xylylendiamin (9,59 g) und 0,035 mol Aminoethanol (2,14 g) versetzt. Die Lösung wird auf 100°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. 0,105 mol (61,95 g) Dimerfettsäure werden bei 100°C zu dieser Lösung zudosiert. Unter Wasserabscheidung wird die Temperatur stufenweise bis auf 170°C erhöht und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis kein weiteres Reaktionswasser überdestilliert. Die Reaktionskontrolle erfolgt über eine Bestimmung der Aminzahl des hergestellten Produkts. Die Hydroxylzahl beträgt 17,1 mg KOH/g.

Polyamid AM9:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Wasserabscheider werden 30,42 g N-Octylpyrrolidon eingewogen und mit 0,08 mol Jeffamin ED-600 (48,48 g), 0,08 mol Aminoethanol (4,89 g) und 0,16 mol (23,38 g) Adipinsäure versetzt. Die Apparatur wird mit Stickstoff inertisiert und die Mischung unter Wasserabscheidung stufenweise bis auf 170°C erhitzt und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis kein weiteres Reaktionswasser überdestilliert. Die Reaktionskontrolle erfolgt über eine Bestimmung der Aminzahl des hergestellten Produkts. Die Hydroxylzahl beträgt 39,9 mg KOH/g.

Polyamid AM10:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Wasserabscheider werden 29,64 g N-Methylpyrrolidon eingewogen und mit 0,07 mol Hexamethylendiamin (10,27 g einer 80%-igen wässrigen Lösung) und 0,035 mol Aminoethanol (2,14 g) versetzt. Die Lösung wird auf 100°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. 0,105 mol (61,95 g) Dimerfettsäure werden bei 100°C zu dieser Lösung zudosiert. Unter Wasserabscheidung wird die Temperatur stufenweise bis auf 170°C erhöht und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis kein weiteres Reaktionswasser überdestilliert. Die Reaktionskontrolle erfolgt über eine Bestimmung der Aminzahl des hergestellten Produkts. Die Hydroxylzahl beträgt 18,9 mg KOH/g.

Polyamid AM11:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Wasserabscheider werden 33,9 g N-Ethylpyrrolidon eingewogen und mit 0,08 mol Butandiamin (7,05 g) und 0,04 mol Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (4,84 g) versetzt. Die Lösung wird auf 100°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Im Anschluss werden 0,12 mol (70,8 g) Dimerfettsäure bei 100°C zu dieser Lösung zudosiert. Unter Wasserabscheidung wird die Temperatur stufenweise bis auf 170°C erhöht und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis kein weiteres Reaktionswasser überdestilliert. Die Reaktionskontrolle erfolgt über eine Bestimmung der Aminzahl des hergestellten Produkts. Die Hydroxylzahl beträgt 46,7 mg KOH/g.

Polyamid AM12:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Thermometer und Wasserabscheider werden 167,48 g N-Ethylpyrrolidon eingewogen und mit 0,26 mol Hexamethylendiamin (37,75 g einer 80%-igen wässrigen Lösung) versetzt. Die Lösung wird auf 100°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Im Anschluss werden 0,24 mol (141,6 g)

Dimerfettsäure bei 100°C zu dieser Lösung zudosiert. Unter Wasserabscheidung wird die Temperatur stufenweise bis auf 160°C erhöht und die Reaktion bei Erreichen einer Aminzahl von 18,2 mg KOH/g abgebrochen. Die Säurezahl des hergestellten Produkts beträgt 18,2 mg KOH/g.

Polyamid AM13:

Die Herstellung des Polyamids aus 0,132 mol Hexamethylendiamin (19,17 g einer 80%-igen wässrigen Lösung) und 0,12 mol (70,8 g) Dimerfettsäure erfolgte gemäß der Patentschrift DE 10 2006 010 721 A1. Die Aminzahl des Produkts beträgt 18,2 mg KOH/g, die Säurezahl beträgt 15,2 mg KOH/g.

Herstellung der erfindungsgemäßen Rheologiesteuerungsmittel

Beispiel B1:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 64,68 g N-Methylpyrrolidon und 29,7 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM10 (entspricht 20,79 g (0,01 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 3,74 g (0,01 mol) des auf ca. 50°C erwärmten, synthetisierten Isocyanaturethans AD1 mit einer Pipette zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 2,5 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und hochviskos.

Beispiel B2:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler, Tropftrichter und Thermometer werden 996,3 g N-Ethylpyrrolidon und 450,0 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM1 (entspricht 315 g (0,15 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 61,21 g (0,15 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD3 mit Hilfe des Tropftrichters in einem Zeitraum von 20 Minuten zugegeben. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 2,5 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und hochviskos (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 2387 g/mol).

Beispiel B3:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 71,46 g N-Ethylpyrrolidon und 29,70 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM1 (entspricht 20,79 g (0,01 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter

Rühren werden 6,00 g (0,01 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD2 mit Hilfe einer Pipette in einem Zeitraum von 5 Minuten zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 3 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und hochviskos (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 2340 g/mol).

Beispiel B4:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 65,25 g N-Ethylpyrrolidon und 29,70 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM1 (entspricht 20,79 g (0,01 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 3,93 g (0,01 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD5 mit einer Pipette zugegeben. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 2,5 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und hochviskos (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 2390 g/mol).

Beispiel B5:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 64,68 g N-Methylpyrrolidon und 29,7 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM3 (entspricht 20,79 g (0,01 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 3,74 g (0,01 mol) des auf ca. 50°C erwärmten, synthetisierten Isocyanaturethans AD1 mit einer Pipette in einem Zeitraum von 5 Minuten zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 2,5 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und hochviskos (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 2230 g/mol).

Beispiel B6:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 64,88 g N-Methylpyrrolidon und 26,2 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM5 (entspricht 18,34 g (0,01 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 5,90 g (0,01 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD4 mit einer Pipette in einem Zeitraum von 5 Minuten zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 2,5 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und hochviskos (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 2265 g/mol).

Beispiel B7:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 62,72 g N-Methylpyrrolidon, 26,21 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM10 (entspricht 18,35 g (0,01 mol) Polyamid) und 5,18 g (0,01 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD6 eingewogen und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren wird das Gemisch auf 60°C erwärmt und dieser Temperaturbereich für 3 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und hochviskos (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 2301 g/mol).

Beispiel B8:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 69,82 g N-Methylpyrrolidon und 25,32 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM4 (entspricht 17,72 g (0,02 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt, unter Stickstoff gesetzt und mit 5,0 g eines handelsüblichen Zeolithes versetzt, um das im Amid enthaltene, restliche Reaktionswasser zu entfernen. Hierbei wird die Mischung trüb. Unter Rühren werden 8,08 g (0,02 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD3 mit einer Pipette in einem Zeitraum von 5 Minuten zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 3 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und hochviskos (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 1481 g/mol).

Beispiel B9:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 47,7 g N-Octylpyrrolidon und 16,5 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM6 (entspricht 11,55 g (0,01 mol) Polyamid) eingewogen, die Apparatur mit Stickstoff inertisiert und die Mischung auf 180°C erwärmt, so dass eine homogene Lösung entsteht. Unter Rühren werden 6,0 g (0,01 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD2 mit einer Pipette in einem Zeitraum von 5 Minuten zudosiert. Die Temperatur wird für 2,5 Stunden gehalten. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist hochviskos und dunkelbraun.

Beispiel B10:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 80,02 g N-Ethylpyrrolidon und 39,54 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM2 (entspricht 27,68 g (0,01 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 2,95 g (0,01 mol) des auf ca. 45°C erwärmten Stearylisocyanats mit einer Pipette in einem Zeitraum von 5 Minuten zudosiert. Es werden 100 ppm DBTL zur Katalyse der Reaktion zugegeben. Die Temperatur wird auf 100°C erhöht und für 3 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist gelblich, hochviskos und leicht trüb.

Beispiel B11:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 30,21 g N-Octylpyrrolidon, 40,05 g N-Formylmorpholin und 32,8 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM8 (entspricht 22,96 g (0,01 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 3,74 g (0,01 mol) des auf ca. 50°C erwärmten, synthetisierten Isocyanaturethans AD1 mit einer Pipette in einem Zeitraum von 5 Minuten zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 2,5 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist gelblich und flüssig (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 2521 g/mol).

Beispiel B12:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 30,3 g N-Octylpyrrolidon, 38,88 g N-Formylmorpholin und 28,6 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM7 (entspricht 20,02 g (0,01 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 5,9 g (0,01 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD4 mit einer Pipette in einem Zeitraum von 5 Minuten zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 3 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und hochviskos (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 2486 g/mol).

Beispiel B13:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 33,21 g N-Octylpyrrolidon, 41,65 g N-Formylmorpholin und 28,12 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM9 (entspricht 19,68 g (0,02 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 8,08 g (0,02 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD3 mit einer Pipette in einem Zeiraum von 5 Minuten zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 3 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und flüssig (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 1603 g/mol).

Beispiel B14:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 646,8 g N-Ethylpyrrolidon und 297,0 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM1 (entspricht 207,9 g (0,1 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 37,4 g (0,1 mol) des auf ca. 50°C erwärmten, synthetisierten Isocyanaturethans AD1 mit einer Pipette zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 2,5 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und hochviskos (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 2468 g/mol).

Beispiel B15:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 64,68 g N-Ethylpyrrolidon und 3,74 g (0,01 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD1 bei einer Temperatur von 40°C vorgelegt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 29,7 g der auf ca. 60°C erwärmten, hergestellten Polyamid-Lösung AM1 (entspricht 20,79 g (0,01 mol) Polyamid) mittels Tropftrichter zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 3 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und flüssig (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 2190 g/mol).

Beispiel B16:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 646,8 g N-Ethylpyrrolidon und 297,0 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM1 (entspricht 207,9 g (0,1 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 37,4 g (0,01 mol) des auf ca. 50°C erwärmten, synthetisierten Isocyanaturethans AD1 mit einer Pipette zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 2,5 Stunden gehalten. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch mit 0,5 Gew.-% Lithiumchlorid versetzt und über einen Zeitraum von einer Stunde bei 80 °C homogenisiert. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und flüssig.

Beispiel B17:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 72,46 g N-Ethylpyrrolidon und 30,82 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM12 (entspricht 15,41 g (0,01 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 13,88 g (0,01 mol) des auf ca. 50°C erwärmten, synthetisierten Uretdionurethans AD7 mit einer Pipette in einem Zeitraum von 5 Minuten zudosiert. Die Temperatur wird auf 80°C erhöht und für 3 Stunden gehalten. Man erhält ein gelbes, viskoses Produkt (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 3709 g/mol).

Beispiel B18:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 66,41 g N-Ethylpyrrolidon und 28,84 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM11 (entspricht 20,19 g (0,008 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 4,83 g (0,008 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD2 mit einer Pipette in einem Zeitraum von 5 Minuten zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 2 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und viskos (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 2839 g/mol).

Beispiel B19:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 65,72 g N-Ethylpyrrolidon und 23,43 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM11 (entspricht 16,40 g (0,0065 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 7,85 g (0,013 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD2 mit einer Pipette in einem Zeitraum von 5 Minuten zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 2 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und viskos.

Beispiel B20:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Kühler und Thermometer werden 67,52 g N-Ethylpyrrolidon und 20,4 g der hergestellten Polyamid-Lösung AM11 (entspricht 14,28 g (0,0056 mol) Polyamid) auf 40°C erwärmt und die Apparatur mit Stickstoff inertisiert. Unter Rühren werden 10,27 g (0,017 mol) des synthetisierten Isocyanaturethans AD2 mit einer Pipette in einem Zeitraum von 5 Minuten zudosiert. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und für 2 Stunden gehalten. Das erhaltene Produkt ist bernsteinfarben und viskos.

Beispiel B21:

Die Herstellung des Produkts aus 37,0 g der zuvor hergestellten Polyamid-Lösung AM13 (entspricht 25,9 g (0,012 mol) Polyamid) und 8,00 g (0,012 mol) des in Patent DE 10 2006 010 721 A1 unter Beispiel 1 beschriebenen, synthetisierten Uretdionurethans erfolgt gemäß der Patentschrift DE 10 2006 010 721 A1. Man erhält ein trübes, viskoses Produkt (das mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmte Zahlenmittel M_n beträgt 3924 g/mol).

Tabelle 2: Vergleichsbeispiele nach dem Stand der Technik

Vergleichs-Beispiel	Name	Wirksubstanz in %	Hersteller	Beschreibung
VB1	Rheovis AS 1130	30,0	BASF	Acrylat-Copolymer, Emulsion in Wasser
VB2	Rheovis PU 1214	40,0	BASF	Nichtionischer Polyurethan-basierender Assoziativverdicker
VB3	Disparlon AQ-610	15,0	Kusumoto	Polyamid-basiertes Rheologieadditiv
VB4	Disparlon AQ-870	15,0	Kusumoto	flüssiges Polyamid-basiertes Rheologieadditiv
VB5	Acrysol RM 2020	20,0	Dow	Nichtionischer Urethan-basierter Rheologiemodifizierer
VB6	Acrysol RM 895	23,5	Dow	LM-freier HEUR-Rheologiemodifizierer
VB7	BYK-7420 ES	40,0	BYK-Chemie	Lösung eines modifizierten Harnstoffs
VB8	Acrysol RM 8w	21,5	Dow	Nichtionischer Urethan-basierter Rheologiemodifizierer
VB9	Borchigel LW44	47,0	Borchers	Nichtionogenes Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis
VB10	Beispiel 20 aus Patent DE 10 2006 010 721 A1	30	./.	./.

Anwendungstechnische Prüfung der Rheologiesteuerungsmittel

Tabelle 3: Eingesetzte Rohstoffe

Name	Beschreibung	Hersteller

Daotan VTW 6462	Urethan Acrylat Hybrid Dispersion	Allnex S.à r.l.
Isobutanol		Overlack AG
BYK-011	Entschäumer	BYK-Chemie GmbH
BYK-347	Verlaufsadditiv	BYK-Chemie GmbH
DMEA	Dimethylaminoethanol	Air Products and Chemicals Inc.
STAPA IL Hydrolan 2154	Aluminium Effektpigment	Eckart GmbH
Butylglykol	Ethylenglycolmonobutylether	Overlack AG
Disperbyk-180	Netz- und Dispergieradditiv	BYK-Chemie GmbH
Bayhydrol A145	Polyacrylat-Dispersion	Covestro AG
Disperbyk-194	Netz- und Dispergieradditiv	BYK-Chemie GmbH
Tronox RKB-4	Titandioxid Pigment	Tronox Pigments
BYK-345	Verlaufsadditiv	BYK-Chemie GmbH
BYK-333	Verlaufsadditiv	BYK-Chemie GmbH
Bayhydur 304	Polyisocyanat	Covestro AG
Dowanol PMA	1,2-Propandiolmonoacetat-Monomethylether	Dow Chemical Company
Bayferrox 3920	Eisenoxidgelb Pigment	Lanxess GmbH
BYK-1730	Entschäumer	BYK-Chemie GmbH
Acticide MBS	Mikrobiozid und Algizid	Thor GmbH
Klarlack HS Racing Clear VOC 923-135	2-Komponenten Klarlack	BASF Coatings GmbH (Glasurit)
Neocryl XK-205	Acrylat Styrol Copolymer	DSM Neoresins
AMP-90	2-Amino-2-methyl-1-propanol	Dow Chemical Company
BYK-024	Entschäumer	BYK-Chemie GmbH
BYK-346	Verlaufsadditiv	BYK-Chemie GmbH

Prüfsystem 1: Effektpigmentorientierung eines Aluminium-Basislacks

Die Herstellung der Effektpigment-Slurries erfolgt nach der in Tabelle 4 angegebenen Formulierung. Anschließend erfolgt die Herstellung des Basislackes nach der in Tabelle 5 angegebenen Formulierung. Danach werden jeweils 200 g des Basislacks in einen 350 ml-PE-Becher eingewogen und das jeweilige Rheologieadditiv unter Rühren mit dem Dispermat LV (Fa. Getzmann) eingearbeitet (5 min., 800 U/min., 5 cm Flügelrührer). Die

Rheologieadditive werden mit einer Dosierung von 1,5 % Wirksubstanz eingesetzt, um eine Mindestviskosität von 600 mPas für die Lackierung zu erzielen. Wird die Mindestviskosität nicht erreicht, wird die Dosierung des jeweiligen Additives entsprechend der Dosierungsempfehlung im technischen Datenblatt erhöht. Die Basislacke werden anschließend über Nacht bei RT gelagert und dann mit dem Brookfield-Viskosimeter LV DV-I (Fa. Brookfield, Spindel 3 bei 50 U/min.) durch Zugabe von VE-Wasser auf eine Spritzviskosität von 600-800 mPas eingestellt. Die Applikation des Basislackes erfolgt mittels Applikationsautomat APL 2.71 Automat mit einer HVLP Spritzpistole, 1.3 mm-Düse (Fa. Oerter & Köhne GmbH & Co. KG) auf DIN A4-Aluminiumblechen (Typ: Aluminiumbleche geprimert, 1-seitig hellgrau - 285 mm x 205 mm – Ecken gerundet, Hersteller: Novelis Deutschland GmbH). Nach einer Trocknungszeit von 30 min. bei Raumtemperatur wird auf den Basislack ein Klarlack (2-Komponenten-PU-Klarlack HS Racing Clear VOC 923-135, Fa. BASF Coatings) mittels pneumatischer Spritzapplikation (Spritzpistole: Sata Jet 4000 RP, 1.3mm Düse, Fa. SATA GmbH & Co. KG) von Hand aufgetragen. Die Trocknung des Klarlackes erfolgt bei RT über Nacht und anschließend forciert 20 min. bei 80°C im Lacktrockenschrank (Typ FDL 115, Fa. Binder). Die Bewertung der Orientierung der Aluminiumpigmente durch Messung des Flop-Wertes wurde mit dem BYK-mac i der Fa. BYK-Gardner durchgeführt. Je höher der Flop-Wert, desto gleichmäßiger ist das Aluminiumpigment im Basislack orientiert und desto besser ist das jeweilige Rheologieadditiv zur Orientierung von Effektpigmenten geeignet.

Tabelle 4: Effektpigment-Slurry

Butylglykol	47,9 g
DISPERBYK-180	1,5 g
Dispermat LV, 10 min., 800 U/min., 5 cm Flügelrührer	
Hydrolan IL 2154	50,6 g
Gesamt	100,0 g

Tabelle 5: Effektpigment-Basislack

Daotan VTW 6462	47,6 g
VE Wasser	14,6 g
Isobutanol	2,3 g
BYK-011	0,1 g
BYK-347	0,3 g
DMEA (10% in Wasser)	1,7 g
Effektpigment Slurry	13,8 g
VE-Wasser	19,6 g
Gesamt	100,0 g
Zugabe der Einzelkomponenten unter Rühren, nach Zugabe der letzten Komponente 10 min. weiterrühren, Dispermat LV, 5 cm Flügelrührer, 800 U/min.	

Tabelle 6: Dosierung und Ergebnisse

Produkt	**Dosierung der Wirksubstanz [%]**	**Spritzviskosität 600m – 800 mPas**	**Flop-Wert**
Nullprobe	-		*
VB1	1,8	790	12,9
VB6	4	210 **	12,7
VB4	0,8 (max.Dosierung)	140 **	s.u. **
VB7	2	480 **	s.u. **
B3	1,5	605	17,1
B4	1,5	660	14,9
B2	1,5	750	13,4
B14	1,5	700	13,5
B10	1,8	765	14,5
B12	1,5	730	20,9
B17	1,5	600	17,1
B18	1,5	710	19,9
B19	1,5	691	15,9
B20	1,5	595	14,9

*) eine Nullprobe ohne Rheologieadditiv konnte aufgrund einer viel zu geringen Viskosität nicht lackiert werden.
**) trotz Verwendung der im technischen Datenblatt angegebenen maximalen Dosierung wurde eine zu niedrige Applikationsviskosität erreicht, der Flop war daher nicht messbar

Aus der Tabelle 6 ist erkennbar, dass die Vergleichsbeispiele **VB4**, **VB6** und **VB7** trotz einer teilweise höheren Einsatzmenge die erforderliche Mindestviskosität für die Spritzapplikation nicht erzielen bzw. diese Viskosität auch durch eine Erhöhung der Dosierung gemäß Datenblatt nicht erreicht werden kann.

Die Lackierergebnisse der Vergleichsbeispiele **VB4** und **VB7** sind so schlecht, dass eine Messung des Flop-Wertes nicht möglich ist. Die Dosierung des Vergleichsbeispiels **VB4** erfolgte mit der maximalen Dosierung gemäß technischem Datenblatt.
Alle erfindungsgemäßen Beispiele können auf den erforderlichen Viskositätsbereich für die Lackierung eingestellt werden und erzielen höhere Flop-Werte als die Vergleichsbeispiele **VB1** und **VB6**. Die erfindungsgemäßen Beispiele sind somit besser

geeignet, um die Effektpigmentorientierung von Basislacken zu verbessern als die Vergleichsbeispiele.

Prüfsystem 2: Lagerstabilität eines Effektpigment-Basislacks

Die Herstellung des Effektpigment-Slurries und des Basislackes erfolgt nach den in den Tabellen 7 und 8 angegebenen Formulierung. Danach werden jeweils 100 g des Basislackes in einen 350 ml-PE-Becher eingewogen und das jeweilige Rheologieadditiv unter Rühren mit dem Dispermat LV, Fa Getzmann eingearbeitet (5 min., 800 U/min., 5 cm-Flügelrührer).

Die Rheologieadditive werden mit einer Dosierung von 1,5% Wirksubstanz eingesetzt um eine Mindestviskosität von 600 mPas (Spindel 3 bei 50 U/min., Brookfield Viskosimeter LV DV-I, Fa. Brookfield) für die Lackierung zu erzielen. Wird die Mindestviskosität nicht erreicht, wird die Dosierung des jeweiligen Additives entsprechend der Dosierungsempfehlung im technischen Datenblatt erhöht. Die Basislacke werden anschließend über Nacht bei RT gelagert und dann mit dem Brookfield-Viskosimeter LV DV-I, Fa. Brookfield (Spindel 3 bei 50 U/min.) durch Zugabe von VE-Wasser auf eine Spritzviskosität von 600-800 mPas eingestellt. Der Basislack wird in 100 ml-Glasflaschen abgefüllt und bei RT für 4 Wochen gelagert. Die Beurteilung der Lagerstabilität des Effektpigment- Basislackes erfolgt durch Messung der Synäresebildung in Prozent im Vergleich zum Gesamtvolumen. Je geringer der Wert für die Synärese ist, desto besser ist die Lagerstabilität des Lackes und somit die rheologische Wirksamkeit des jeweiligen Rheologieadditives.

Tabelle 7: Effektpigment-Slurry

Butylglykol	47,9 g
DISPERBYK-180	1,5 g
Dispermat LV, 10 min., 800 U/min., 5 cm-Flügelrührer	
Hydrolan IL 2154	50,6 g
Gesamt	100,0 g

Tabelle 8: Effektpigment-Basislack

Daotan VTW 6462	47,6 g
VE Wasser	14,6 g
Isobutanol	2,3 g
BYK-011	0,1 g
BYK-347	0,3 g
DMEA (10% in Wasser)	1,7 g
Effektpigment Slurry	13,8 g
VE-Wasser	19,6 g
Gesamt	100,0 g
Zugabe der Einzelkomponenten unter Rühren, nach Zugabe der letzten Komponente 10min. weiterrühren, Dispermat LV, 5 cm-Flügelrührer, 800 U/min.	

Tabelle 9: Ergebnisse

Produkt	Dosierung Wirksubstanz [%]	Synärese [%]
Nullprobe	-	90
VB4	0,8 **	38
VB6	4*	85
B1	2,4*	19
B2	1,5	28
B3	1,5	0
B4	1,5	24
B7	2,3*	16
B10	1,8*	0

*): die Dosierung musste erhöht werden, um die geforderte Mindestviskosität von 600 mPas zu erzielen.
**): die Dosierung konnte über die maximale Dosierungsangabe im Datenblatt aufgrund des zu niedrigen Gehalts an Wirksubstanz nicht weiter erhöht werden

Aus der Tabelle 9 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Produkte gegenüber den Vergleichsbeispielen zu einer geringeren Synärese des Effektpigment-Basislacks führen. Die erfindungsgemäßen Beispiele sind somit besser geeignet, um die Lagerstabilität des Effektpigment-Basislacks zu verbessern, als die Vergleichsbeispiele.

Prüfsystem 3: Standvermögen in einem 2K-PU Weißlack

Die Herstellung des Weißlackes erfolgt nach der in Tabelle 10 angegebenen Formulierung. Danach werden jeweils 50 g des Weißlackes in einen 175 ml-PE-Becher eingewogen und das jeweilige Rheologieadditiv unter Rühren mit dem Dispermat LV mit einer Dosierung von 0,5 % Wirksubstanz (auf Gesamtlack bezogen) eingearbeitet (5 min., 1000 U/min., 2,5 cm Zahnscheibe). Das Vergleichsbeispiel **VB3** erfordert eine Einarbeitung während der Herstellung des Lackes (Rezeptur siehe Tabelle 10 in Verbindung mit Tabelle 11). Anschließend lässt man die Proben 1 Tag bei RT stehen und führt anschließend die Prüfung des Standvermögens als Maß der rheologischen Wirksamkeit unter Applikationsbedingungen durch.

Hierzu wird die Härterlösung in dem angegebenen Mischungsverhältnis mit dem Spatel in die jeweilige Lackprobe 1 min. lang eingerührt und anschließend appliziert. Die Applikation erfolgt mit einer Stufenrakel (Modell 421/I) der Fa. Erichsen bei einer Nassfilmschichtdicke von 30-300µm und einer automatischen Aufziehbank der Fa. BYK-Gardner bei einer Geschwindigkeit von 5 cm/s auf BYK-Gardner-Kontrastkarten Nr. 2801. Nach der Applikation werden die Kontrastkarten direkt horizontal zur Trocknung aufgehängt. Nach der Trocknung wird die Schichtdicke in µm (nass) bestimmt, bei der der Lack nicht abläuft, das heißt keine Läufer oder Wulstbildung erkennbar ist. Je höher der Wert für das Standvermögen bei Einsatz gleicher Wirksubstanz ist, desto besser ist die rheologische Wirksamkeit des Additivs. Neben der Wirksamkeit spielt auch die Verträglichkeit des Rheologieaddives eine wichtige Rolle für die Eignung. Die Bewertung der Verträglichkeit erfolgt durch Messung des Glanz bei 20° mit einem Mikro-Trigloss der Fa. BYK-Gardner bei einer Nassfilmschichtdicke von 90 µm nach erfolgter Trocknung über Nacht.

Je höher der Glanzgrad, desto besser ist die Verträglichkeit des jeweiligen Rheologieadditivs. Nur wenn ein Rheologieadditiv das Standvermögen verbessert, ohne den Glanz gegenüber der Nullprobe zu reduzieren, ist es für den Einsatz geeignet.

Tabelle 10: 2K-PU Weißlack

Komponente A:	Nullprobe und andere Beispiele	AQ610-Halbfabrikat gemäß Tabelle 11*
Bayhydrol A 145	48,0g	48,0g
BYK-011	1,6g	1,6g
DMEA (10%-ig)	4,2g	4,2g
Disperbyk-194	2,1g	2,1g
VE-Wasser	18,4g	-
AQ-610 Halbfabrikat (3%-ig)	-	20,9g
Tronox RKB-4	25,3g	25,3g
Dispermat CV, 30min., 8500 U/min., 18 m/s, 1 mm-Glasperlen (Verhältnis Mahlgut : Perlen = 1:1)		
BYK-345	0,3g	0,3g
BYK-333	0,1g	0,1g
Gesamt	100,0g	102,5g

**): Datenblatt des Vergleichsprodukts (AQ610) verlangt aufgrund der Darreichungsform eine vorherige Herstellung als Halbfabrikat vor Einsatz im Lack.*

Komponente B:	Nullprobe und andere Beispiele	AQ610-Halbfabrikat gemäß Tabelle 11*
Bayhydur 304	20,5g	20,5g
MPA	4,5g	4,5g
Gesamt	25,0g	25,0g

Mischungsverhältnis A : B	**40 : 10**	**41 : 10**

Tabelle 11: Halbfabrikat AQ-610

VE Wasser	80,0g
Dispermat CV, 20 min., 2000 U/min., 2,5 cm-Zahnscheibe	
VB3	20,0g
Gesamt	100,0g

Tabelle 12: Ergebnisse

Produkt	**Standvermögen [µm]**	**Glanz 20°**
Nullprobe	90	50
VB2	90	69
VB3	210	9
VB5	120	65
VB6	150	67
B1	180	60
B2	180	65
B3	350	55
B4	180	65
B7	180	51
B12	180	62
B14	180	64
B15	180	64

Aus der Tabelle 12 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Produkte gegenüber der Nullprobe zum einen ein deutlich verbessertes Standvermögen aufweisen und zum anderen den Glanz nicht verschlechtern. Im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Produkten zeigt sich, dass die Vergleichsprodukte nur entweder ein gutes Standvermögen oder einen guten Glanzwert erzielen, nicht jedoch beide Eigenschaften in Kombination, so wie es mit den erfindungsgemäßen Produkten möglich ist.

Prüfsystem 4: Standvermögen in einem Acrylat-Styrol-Copolymer-Klarlack

Die Herstellung des Klarlackes erfolgt nach der in Tabelle 13 angegebenen Formulierung. Danach werden jeweils 50 g des Klarlackes in einen 175 ml-PE-Becher eingewogen und

das jeweilige Rheologieadditiv unter Rühren mit dem Dispermat LV mit einer Dosierung von 0,5 % Wirksubstanz (auf Gesamtlack bezogen) eingearbeitet (5 min., 1000 U/min., 2,5 cm Zahnscheibe). Anschließend lässt man die Proben 1 Tag bei RT stehen und führt anschließend die Prüfung des Standvermögens als Maß der rheologischen Wirksamkeit unter Applikationsbedingungen durch.

Hierzu wird die Probe mit einer Stufenrakel (Modell 421/I) der Fa. Erichsen bei einer Nassfilmschichtdicke von 30-300 µm und einer automatischen Aufziehbank der Fa. BYK Gardner bei einer Geschwindigkeit von 5 cm/s auf BYK-Gardner-Kontrastkarten Nr. 2801. Nach der Applikation werden die Kontrastkarten direkt horizontal zur Trocknung aufgehängt. Nach der Trocknung wird die Schichtdicke in µm (nass) bestimmt, bei der der Lack nicht abläuft, das heißt keine Läufer oder Wulstbildung erkennbar ist. Je höher der Wert für das Standvermögen bei Einsatz gleicher Wirksubstanz ist, desto besser ist die rheologische Wirksamkeit.

Tabelle 13: Klarlack auf Basis Acrylat-Styrol-Copolymer

Neocryl XK-205	75,0g
Butylglykol	10,0g
VE-Wasser	13,4g
BYK-024	0,5g
BYK-346	1,0g
AMP-90	0,1g*
Dispermat LV, 5 min, 1000 U/min, 4 cm-Zahnscheibe	
Gesamt	100,0g

Herstellung des Klarlackes unter Rühren

*): Einstellung des pH-Wertes mit AMP-90 auf pH 8,2 – 8,5

Tabelle 14: Ergebnisse

Produkt	Standvermögen [µm]	Visuelle Bewertung
Nullprobe	30	i.O.
VB4	180	Gelteilchen
VB6	60	i.O.
VB8	90	i.O.
VB9	120	i.O.
VB10	200	Stippen
B2	300	i.O.
B3	350	i.O.
B4	300	i.O.
B14	300	i.O.
B17	210	i.O.
B18	180	i.O.
B19	210	i.O.
B20	240	i.O.
B21	250	i.O.

Aus der Tabelle 14 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Produkte gegenüber den Vergleichsbeispielen zu einem deutlich besseren Standvermögen führen ohne zu einer optischen Beeinträchtigung zu führen. Das Vergleichsbeispiel **VB4** führt zwar zu einem vergleichbaren Standvermögen wie das Beispiel **B9**, wirkt sich jedoch optisch im trockenen Lackfilm negativ aus, da es Gelteilchen zeigt. Die Verarbeitbarkeit bzw. Verträglichkeit des Vergleichsbeispiels **VB4** ist somit schlechter als die der erfindungsgemäßen Beispiele. **VB10** und **B21** unterscheiden sich maßgeblich darin, dass **VB10** im Gegensatz zu **B21** keine COOH Endgruppe trägt sondern mit Tallölfettsäure verkappt ist. **VB10** besitzt im Vergleich zu **B21** ein geringeres Standvermögen und aufgrund der Stippenbildung eine inakzeptable Appearance.

Prüfsystem 5: Lagerstabilität eines Eisenoxidgelb-Pigmentkonzentrates

Die Herstellung des Pigmentkonzentrates erfolgt nach der in Tabelle 15 angegebenen Formulierung. Danach werden jeweils 50 g des Pigmentkonzentrates in einen 175 ml-PE-

Becher eingewogen und das jeweilige Rheologieadditiv unter Rühren mit dem Dispermat LV mit einer Dosierung von 0,5 % Wirksubstanz (auf Gesamt bezogen) eingearbeitet (5 min., 1000 U/min., 2,5 cm Zahnscheibe). Einzig das Halbfabrikat von **VB3** musste aufgrund des niedrigen Gehaltes an Wirksubstanz in das Mahlgut eingearbeitet werden. Anschließend werden die Pigmentkonzentrate in 50 ml-Schnappdeckelgläser abgefüllt und 6 Wochen bei 40°C gelagert. Die Beurteilung der Lagerstabilität des Pigmentkonzentrates erfolgt durch Messung der Synäresebildung in Prozent im Vergleich zum Gesamtvolumen und durch visuelle Beurteilung des Bodensatzes mit Hilfe eines Metallspatels. Je niedriger der Wert für die Synärese und den Bodensatz ist, desto besser ist die Lagerstabilität des Pigmentkonzentrates und somit die rheologische Wirksamkeit des jeweiligen Rheologieadditives.

Tabelle 15: Formulierung Eisenoxidgelb Pigmentkonzentrat

Komponente :	Nullprobe und andere Beispiele	AQ610-Halbfabrikat gemäß Tabelle 11*
VE-Wasser	23,6g	9,0g
Acticide MBS	0,1g	0,1g
BYK-1730	0,5g	0,5g
DISPERBYK-194	12,5g	12,5g
Halbfabrikat AQ-610	-	16,6g
Bayferrox 3920	50,0g	50,0g
Dispermat CV, 20min., 8500 U/min., 4cm-Zahnscheibe, 40°C		
VE-Wasser	13,3	13,3g
Gesamt	100,0g	102,0g

Tabelle 16: Ergebnisse

Probe	Synärese / %	Bodensatz visuell *
Nullprobe	45	4
VB1	38	3
VB3	40	3
VB4	35	3
B3	30	2
B11	28	2
B12	32	2-3
B13	26	2
B14	30	2

*) Bodensatz: 1: keiner / 2: gering / 3: mittel / 4: stark / 5: sehr stark

Aus der Tabelle16 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Produkte gegenüber der Nullprobe und den Vergleichsbeispielen zu einer geringeren Synärese und geringerem Bodensatz führen. Die erfindungsgemäßen Beispiele sind somit besser geeignet, um die Lagerstabilität des Eisenoxidgelben Pigmentkonzentrates zu verbessern als die Vergleichsbeispiele.

Prüfsystem 6: Anti-Absetzen in einem wässrigen Basecoat

Die Herstellung des Effektpigment-Slurries und des Basislackes erfolgt nach der in Tabelle 17 und 18 angegebenen Formulierung. Danach werden jeweils 50 g des Basislackes in eine 100 ml Glasflasche eingewogen und 4 Tage bei RT gelagert.
Die Beurteilung des Absetzverhaltens des Effektpigment- Basislackes erfolgt durch Messung der Synäresebildung in Prozent im Vergleich zum Gesamtvolumen.
Je geringer der Wert für die Synärese ist, desto besser sind die Anti-Absetzeigenschaften und somit die rheologische Wirksamkeit des jeweiligen Rheologieadditivs.

Tabelle 17: Effektpigment-Slurry

Butylglykol	47,9 g

DISPERBYK-180	1,5 g
Dispermat LV, 10 min., 800 U/min., 5 cm Flügelrührer	
Hydrolan IL 2154	50,6 g
Gesamt	100,0 g

Tabelle 18: Effektpigment-Basislack

Daotan VTW 6462	44,7 g
VE Wasser	13,7 g
Isobutanol	2,2 g
BYK-011	0,1 g
BYK-347	0,3 g
DMEA (10% in Wasser)	1,6 g
Effektpigment Slurry	13,0 g
Rheologieadditiv 25%ig	4,0 g
VE-Wasser	20,4 g
Gesamt	100,0 g
Zugabe der Einzelkomponenten unter Rühren, nach Zugabe der letzten Komponente 10 min. weiterrühren, Dispermat LV, 5 cm Flügelrührer, 800 U/min.	

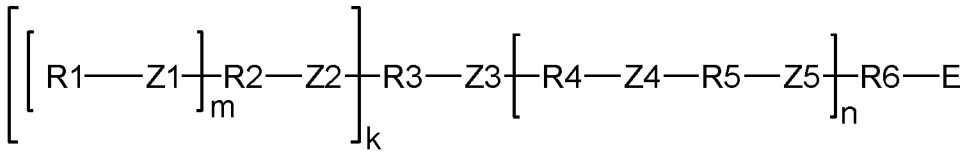
Tabelle 19: Ergebnisse

Produkt	**Synärese [%]**
Nullprobe	91
B17	35
B21	57
VB10	64

Aus der Tabelle 19 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Beispiele besser zu einer geringeren Synäresebildung führen als die jeweiligen Vergleichsbeispiele.
Die erfindungsgemäßen Beispiele sind somit besser geeignet, das Absetzen im Basislack zu vermeiden, als die Vergleichsbeispiele.

Patentansprüche

1. Harnstoff- und/oder Urethan-subsituiertes Amid der allgemeinen Formel (I)



(I)

gekennzeichnet dadurch, dass

die Reste R1 unabhängig voneinander gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

Wasserstoff, für den Fall, dass m = 1 und Z1 eine kovalente Bindung ist, und

Resten R^a-[O-(C=O)$_u$$R^b$]$_v$, worin

R^a gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen;

aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen; und

araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen;

u für 0 oder 1 steht,

v für 0 bis 50 steht,

die Reste R^b unabhängig voneinander für zweiwertige organische Reste stehen, die

wenn u = 0, für lineare oder verzweigte Alkylenreste mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen, wobei, für den Fall, dass ein Alkylenrest zwei Kohlenstoffatome enthält, dieser einen Substituenten mit der Formel CH_2-O-(C=O)$_w$$R^c$ tragen kann, worin w für 0 oder 1 steht und R^c für

einen organischen Rest mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen steht; und die Reste R^b,

wenn u = 1, für lineare oder verzweigte Alkylenreste mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen; und

in den Resten $[O-(C=O)_uR^b]$ der Wert für u in jedem Rest unabhängig 0 oder 1 ist, wobei die Reste $[O-(C=O)_uR^b]$ für die u = 0 gilt vorzugsweise in einem oder mehreren Blöcken angeordnet sind und die Reste $[O-(C=O)_uR^b]$ für die u = 1 gilt vorzugsweise in einem oder mehreren Blöcken angeordnet sind;

die Reste R2 unabhängig voneinander für zweiwertige organische Reste stehen, die gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

Kohlenwasserstoff-Resten mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls ein oder mehrere Isocyanuratgruppen enthalten;

die Reste R3 unabhängig voneinander für (k+1)-wertige organische Reste stehen, die gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthalten und/oder eine oder mehrere Hydroxylgruppen tragen;

aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, wobei die aromatischen Kohlenwasserstoffreste gegebenenfalls ein oder mehrere lineare oder verzweigte Alkylsubstituenten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen tragen; und

araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen, wobei die aromatischen Kohlenwasserstoffreste gegebenenfalls ein oder mehrere lineare oder verzweigte Alkylsubstituenten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen tragen, und

für einen Rest N-R2-Z1-R1, wenn Z2 für eine Gruppe NH-(C=O) steht, und wobei N in Z2 und Z3 an das jeweilige Kohlenstoffatom in NH-(C=O) gebunden ist und m = k = 1 gilt,

die Reste R4 unabhängig voneinander für zweiwertige organische Reste stehen, die gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, wobei diese gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sind;

die Reste R5 unabhängig voneinander für zweiwertige organische Reste stehen, die gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoff-Resten mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenwasserstoffreste gegebenenfalls Ethersauerstoffatome und/oder tertiäre Aminogruppen enthalten; und

araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen;

aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen;

die Reste R6 gewählt sind aus der Gruppe der aromatischen Reste mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen oder wie die Reste R4 definiert sind und unabhängig von diesen gewählt sind;

die Reste R6 wie die Reste R4 definiert sind und unabhängig von diesen gewählt sind;

die Reste E unabhängig voneinander für COOH oder $COO^{\ominus}\ Z^{\oplus}$ stehen, wobei $Z^{\oplus}$ gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallkationen, $NH_4^{\oplus}$, heterocyclischen Kationen, 1- bis 4-fach organisch substituierten Ammoniumionen, deren organische Subsituenten vorzugsweise gewählt sind aus der Gruppe der Alkylreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Arylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, Alkylarylreste mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylreste, Arylreste und Alkylarylreste gegebenenfalls eine oder mehrere Hydroxylgruppen tragen und Erdalkalimetallkationen oder wobei $Z^{\oplus}$ entfällt, wenn Z5 eine protonierte oder quaternisierte Aminogruppe ist,
wobei im Falle der Erdalkalimetallkationen $Z^{\oplus}$ für ½ $Z^{2\oplus}$ steht,

die Reste Z1 unabhängig voneinander für eine Urethangruppe, eine Harnstoffgruppe oder eine kovalente Bindung stehen;

die Reste Z2 unabhängig voneinander für eine Urethangruppe oder eine Harnstoffgruppe stehen, oder, wenn R3 für einen Rest N-R2-Z1-R1 steht, Z2 für eine Gruppe NH-(C=O) steht;

die Reste Z3 für eine Amidgruppe stehen;

die Reste Z4 für eine Amidgruppe stehen;

die Reste Z5 unabhängig voneinander für eine Amidgruppe oder für eine Aminogruppe stehen, wobei die Aminogruppe auch protoniert oder quaternisiert vorliegen kann und wobei in diesem Fall $Z^{\oplus}$ entfällt;

m für 1 bis 5 steht;

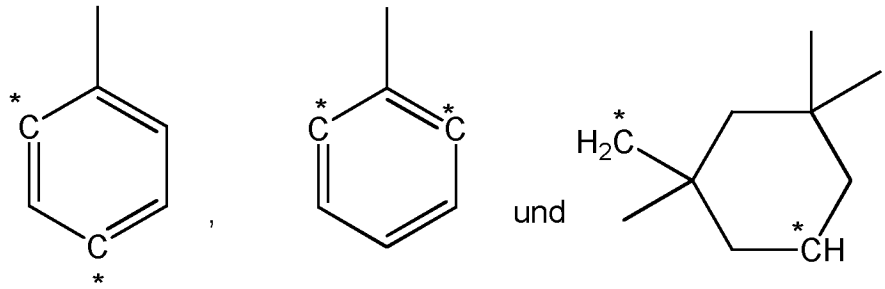
n für 1 bis 12 steht;

k für 1 bis 5 steht.

2. Harnstoff- und/oder Urethan-subsituierten Amide gemäß Anspruch 1, worin wenigstens einer der Reste R1, R2, R3, R4, R5, R6 und E wie folgt definiert ist:

R1 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
(i) linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylresten mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und
(ii) Polyetherresten der Formel R^a-[O-R^b]$_v$, worin R^a für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, R^b für einen oder mehrere Reste aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4, C_3H_6 und C_4H_8 steht und v für eine ganze Zahl von 1 bis 25 steht;

R2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



wobei m=1 ist, Z1 = -O-(C=O)-NH- und Z2 = -NH-(C=O)-O- ist, und die Symbole„*“ die Bindungsstellen des jeweiligen Rests R2 an die Reste Z1 und Z2 kennzeichnen;

R3 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
(i) Alkylenresten mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei k für die Zahl 1 steht, und
(ii) Alkylenresten mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise mit Hydroxylgruppen substituiert sind, wobei k für die Zahl 1, 2 oder 3 steht;

R4 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylen- oder Alkenylenresten mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen;

R5 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylenresten mit 2 bis 13 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylenresten mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen und Arylalkylenresten mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen;

R6 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylen- oder Alkenylenresten mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen; und

E ist eine Gruppe COOH.

3. Harnstoff- und/oder Urethan-subsituierten Amide gemäß Anspruch 2, worin alle Reste R1, R2, R3, R4, R5, R6 und E wie in Anspruch 2 definiert sind.

4. Rheologiesteuerungsmittel enthaltend oder bestehend aus einem oder mehreren Harnstoff- und/oder Urethan-subsituierten Amiden wie sie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 definiert sind.

5. Verfahren zur Herstellung der Rheologiesteuerungsmittel wie sie in Anspruch 4 definiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass

(A1) eine oder mehrere Spezies der Formel (III)

R1-X-H (III)

worin X für O oder N(R7) steht, wobei R7 für H, einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylarylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,
mit
mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (IV)

$$R2(NCO)_{m+1} \quad (IV)$$

umgesetzt werden; oder

(A2) ein oder mehrere eine Uretdiongruppe enthaltende Diisocyanate mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (III)

R1-X-H (III)

deren Reste wie unter (A1) definiert sind,

unter Beibehaltung der Uretdionfunktion und Reaktion beider Isocyanatgruppen zu entsprechenden uretdion-funktionellen Urethanen und/oder uretdion-funktionellen Harnstoffen umgesetzt werden;

(B1) eine oder mehrere Spezies der allgemeinen Formel (VI)

Y-(O=C)-R4-(C=O)-Y‘ (VI)

wobei Y und Y’ unabhängig voneinander für OR^e oder Halogenid stehen oder Y und Y‘ miteinander verbunden sind und gemeinsam als Y-Y‘ für ein Sauerstoffatom stehen, und wobei R^e für Wasserstoff oder für R^d, wobei R^d eine Schutzgruppe für eine Carboxylgruppe darstellt, steht,

mit einem oder mehreren Diaminen der allgemeinen Formel (VII)

$H_2N\text{-}R5\text{-}NH_2$ (VII)

gegebenenfalls in Gegenwart einer oder mehrerer Spezies der allgemeinen Formel (VIII)

$(HX)_k\text{-}R3\text{-}NH(R8)$ (VIII)

umgesetzt werden, wobei X wie in Formel (III) definiert ist und worin
R8 für H,
einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthält und/oder eine oder mehrere Hydroxylgruppen trägt,
einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,
einen Alkylarylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder
einen Rest $\text{-}R3'[\text{-}Z2\text{-}R2\text{-}[Z1\text{-}R1]_{m'}]_{k'}$ steht,
worin
R3‘ ein (k‘+1)-wertiger organischer Rest ist, der im Übrigen wie Rest R3 definiert ist,
R1, R2, Z1 und Z2 wie in Formel (I) definiert sind,
m‘ wie m definiert ist, mit der Maßgabe, dass
k = 1 bis 4, k‘ = 1 bis 4 und k + k‘ = 2 bis 5 ist;

und im Falle der Bildung eines endständigen Restes $\text{-}R5\text{-}NH_2$, dieser Rest

(a)mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (VIa)

Y-(O=C)-R6-E‘ (VIa)

worin, E‘ für E oder $COOR^d$ steht und falls E‘ = (C=O)-Y‘ ist, Y und Y‘ wie in Formel (VI) definiert sind,

oder

(b)mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (X)

$H_2C=C(R^f)\text{-}E'$ (X)

wobei R^f für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,

in einem solchen stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion bringt, dass der resultierende amidgruppenhaltige Baustein (B1) genau eine Endgruppe E‘ enthält;
oder

(B2) ein oder mehrere Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formeln (IXa) und/oder (IXb)

HOOC-R4-NH_2 (IXa) und/oder HOOC-R5-NH_2 (IXb)

in einer Polykondensationsreaktion in Gegenwart einer oder mehrerer Spezies der allgemeinen Formel (VIII)

$(HX)_k$-R3-NH(R8) (VIII),

umgesetzt werden, wobei X wie in Formel (III) definiert ist und worin
R8 für H,
einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls eine oder mehrere Ethersauerstoffatome enthält und/oder ein oder mehrere Hydroxylgruppen trägt,
einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,
einen Alkylarylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder
einen Rest -R3‘[-Z2-R2-[Z1-R1]$_{m‘}$]$_{k‘}$ steht,
worin
R3‘ ein (k‘+1)-wertiger organischer Rest ist, der im Übrigen wie Rest R3 definiert ist,
R1, R2, Z1 und Z2 wie in Formel (I) definiert sind,
m‘ wie m definiert ist, mit der Maßgabe, dass
k = 1 bis 4, k‘ = 1 bis 4 und k + k‘ = 2 bis 5 ist;

und die so erhaltenen Spezies wiederum

(a) mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (VIa)

Y-(O=C)-R6-E‘ (VIa)

worin, E‘ für E oder $COOR^d$ steht und falls E‘ = (C=O)-Y‘ ist, Y und Y‘ wie in Formel (VI) definiert sind, oder

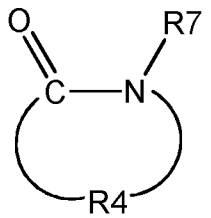
(b)mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (X)

$$H_2C=C(R^f)\text{-}E'\ (X)$$

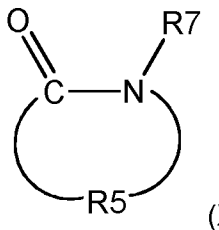
wobei R^f Wasserstoff oder für einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,

in einem solchen stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion bringt, dass der resultierende amidgruppenhaltige Baustein (B2) genau eine Endgruppe E‘ enthält; oder

(B3) ein oder mehrere Lactame der allgemeinen Formeln (Xia) und/oder (Xlb)



(XIa) und/oder



(XIb)

wobei mindestens ein Rest R7 für Wasserstoff steht durch ringöffnende Polymerisation

(a)in Gegenwart einer oder mehrerer Spezies der allgemeinen Formel (XII)

$$(HO)_k\text{-}R3\text{-}COOH\ (XII)$$

oder

(b)in Gegenwart einer oder mehrerer Spezies der allgemeinen Formel

$$(HX)_k\text{-}R3\text{-}NH(R8)\ (VIII),$$

worin

R8 für H,

einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls eine oder mehrere Ethersauerstoffatome enthält und/oder ein oder mehrere Hydroxylgruppen trägt,
einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,
einen Alkylarylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder
einen Rest -R3‘[-Z2-R2-[Z1-R1]$_{m'}$]$_{k'}$ steht,
worin
R3‘ ein (k‘+1)-wertiger organischer Rest ist, der im Übrigen wie Rest R3 definiert ist,
R1, R2, Z1 und Z2 wie in Formel (I) definiert sind,
m‘ wie m definiert ist, mit der Maßgabe, dass
k = 1 bis 4, k‘ = 1 bis 4 und k + k‘ = 2 bis 5 ist,

umgesetzt werden,

wobei im Fall (b) die so erhaltenen Spezies wiederum

(c) mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (VIa)

Y-(O=C)-R6-E‘ (VIa)

worin, E‘ für E oder COOR^d steht und falls E‘ = (C=O)-Y‘ ist, Y und Y‘ wie in Formel (VI) definiert sind,

oder

(d) mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (X)

$H_2C=C(R^f)$-E’ (X)

wobei R^f für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,

in einem solchen stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion bringt, dass der resultierende amidgruppenhaltige Baustein (B2) genau eine Endgruppe E‘ enthält; und wobei anschließend

eine oder mehrere aus (A1) und/oder (A2) resultierende Spezies mit einer oder mehreren aus (B1), (B2) und/oder (B3) resultierenden Spezies umgesetzt werden,

und falls E‘ für $COOR^d$ steht, die Schutzgruppe R^d abgespalten wird, wobei E‘ gegebenenfalls durch Versalzung, in E überführt wird.

6. Verwendung der Harnstoff- und/oder Urethan-subsituierten Amide wie sie in Ansprüchen 1 bis 3 definiert sind und/oder der Rheologiesteuerungsmittel des Anspruchs 4 und/oder eines oder mehrerer Rheologiesteuerungsmittel erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 5 als Verdickungsmittel, Antiablaufmittel und/oder Antiabsetzmittel.

7. Flüssige Zusammensetzung enthaltend ein oder mehrere Harnstoff- und/oder Urethan-subsituierte Amide wie sie in Ansprüchen 1 bis 3 definiert sind und/oder ein oder mehrere Rheologiesteuerungsmittel des Anspruchs 4 und/oder eines oder mehrerer Rheologiesteuerungsmittel erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 5.

8. Flüssige Zusammensetzung gemäß Anspruch 7 enthaltend ein oder mehrere polare, aprotische Lösemittel.

9. Flüssige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, wobei es sich um eine Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzung handelt.

10. Flüssige Zusammensetzung gemäß Anspruch 8 oder 9, wobei diese als Lösemittel mindestens ein Lösemittel gewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Alkylbutyrolactamen, Dialkylsulfoxiden und Carbonsäureamiden enthält.

11. Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzung gemäß Anspruch 9 oder 10, enthaltend oder bestehend aus
    (i) 5 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Harnstoff- und/oder Urethan-substituierter Amide wie sie in Ansprüchen 1 bis 3 definiert sind und/oder eines oder mehrerer Rheologiesteuerungsmittel gemäß Anspruch 4 und/oder eines oder mehrerer Rheologiesteuerungsmittel erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 5,
    (ii) 30 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Lösemittel, und
    (iii) 0 bis 4 Gew.-% einer oder mehrerer ionogener Verbindungen.

12. Rheologiesteuerungsmittel-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, enthaltend oder bestehend aus

(i) 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Harnstoff- und/oder Urethan-substituierter Amide wie sie in Ansprüchen 1 bis 3 definiert sind und/oder eines oder mehrerer Rheologiesteuerungsmittel gemäß Anspruch 4 und/oder eines oder mehrerer Rheologiesteuerungsmittel erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 5,

(ii) 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer polarer, aprotischer, organischer Lösemittel, und

(iii) 0 bis 3 Gew.-% einer oder mehrerer ionogener Verbindungen, gewählt aus der Gruppe der Halogenide, Pseudohalogenide, Formiate, Acetate und Nitrate.

13. Flüssige Zusammensetzung gemäß Anspruch 7 oder 8, gewählt aus der Gruppe der Beschichtungsmittel, Kunststoffformulierungen, Pigmentpasten, Dichtstoffformulierungen, Kosmetika, Keramikformulierungen, Klebstoffformulierungen, flüssigen Formulierungen zum Einsatz bei der Gas- und Ölförderung, flüssigen Formulierungen zur Herstellung von elektrischen Bauelementen und Schaltkreisen, flüssigen Formulierungen zum Einsatz in Energiespeichermedien, Reinigungsmittel, Vergussmassen, Baustoffformulierungen, Schmierstoffe, Spachtelmassen, Wachsemulsionen, Metallbearbeitungs-Flüssigkeiten (Metal Working Fluids), Sprühmittel, Pflanzenschutzmittelformulierungen, Druckfarben oder Tinten.

14. Flüssige Zusammensetzung gemäß Anspruch 13, wobei die flüssige Zusammensetzung eine wässrige Zusammensetzung ist.

15. Flüssige Zusammensetzung gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Zusammensetzung 0,1 bis 7 Gew.-% Harnstoff- und/oder Urethan-substituierte Amide wie sie in Ansprüchen 1 bis 3 definiert und/oder Rheologiesteuerungsmittel gemäß Anspruch 4 und/oder eines oder mehrerer Rheologiesteuerungsmittel erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 5, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Zusammensetzung, enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/051908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/42
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 11 00 849 B (MOBAY CHEMICAL CORP) 2 March 1961 (1961-03-02) example 1 -----	1-15
A	DE 10 2006 010721 A1 (BYK CHEMIE GMBH [DE]) 13 September 2007 (2007-09-13) cited in the application example 20 -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 April 2018	30/04/2018

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bergmeier, Martin

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2018/051908

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1100849 B	02-03-1961	DE 1100849 B	02-03-1961
		US 2995531 A	08-08-1961
DE 102006010721 A1	13-09-2007	AT 538087 T	15-01-2012
		CA 2581016 A1	08-09-2007
		CN 101033204 A	12-09-2007
		DE 102006010721 A1	13-09-2007
		DK 1832573 T3	13-02-2012
		EP 1832573 A2	12-09-2007
		ES 2377944 T3	03-04-2012
		JP 5324045 B2	23-10-2013
		JP 2007238943 A	20-09-2007
		KR 20070092176 A	12-09-2007
		TW I385190 B	11-02-2013
		US 2007225451 A1	27-09-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/051908

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/42
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 11 00 849 B (MOBAY CHEMICAL CORP) 2. März 1961 (1961-03-02) Beispiel 1 -----	1-15
A	DE 10 2006 010721 A1 (BYK CHEMIE GMBH [DE]) 13. September 2007 (2007-09-13) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 20 -----	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. April 2018	30/04/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bergmeier, Martin

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/051908

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1100849 B	02-03-1961	DE 1100849 B	02-03-1961
		US 2995531 A	08-08-1961
DE 102006010721 A1	13-09-2007	AT 538087 T	15-01-2012
		CA 2581016 A1	08-09-2007
		CN 101033204 A	12-09-2007
		DE 102006010721 A1	13-09-2007
		DK 1832573 T3	13-02-2012
		EP 1832573 A2	12-09-2007
		ES 2377944 T3	03-04-2012
		JP 5324045 B2	23-10-2013
		JP 2007238943 A	20-09-2007
		KR 20070092176 A	12-09-2007
		TW I385190 B	11-02-2013
		US 2007225451 A1	27-09-2007