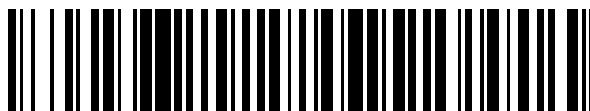


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 190**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/28** (2006.01)

**C08G 18/30** (2006.01)

**C08G 18/70** (2006.01)

**C09J 175/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2007 E 07711504 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 1989243**

54 Título: **Dispersiones con nanoureas**

30 Prioridad:

**24.02.2006 DE 102006008690**

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

**29.08.2013**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim , DT**

72 Inventor/es:

**DÖRR, SEBASTIAN;  
BLUM, HARALD y  
MATNER, MATHIAS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 421 190 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

## Dispersiones con nanoureas

La invención se refiere a dispersiones acuosas de nanoureas que presentan una densidad de carga determinada en la superficie de las partículas, a un procedimiento para su preparación y a su uso en aglutinantes.

5 La preparación de dispersiones acuosas de partículas de urea en la escala nanométrica se describe en el documento WO-A 2005/063873. A este respecto se proporcionan isocianatos hidrófilos en presencia de un catalizador en agua, con lo que tiene lugar una reticulación transversal dentro de las partículas dispersadas por medio de enlaces de urea. Estas partículas se usan en dicho documento como aditivos para adhesivos de contacto a base de policloropreno.

10 Las dispersiones de nanourea descritas en el documento WO-A 2005/063873 tienen, no obstante, algunas desventajas, que afectan al proceso de preparación y a la estabilidad en almacenamiento de las dispersiones. En la preparación de nanopartículas según el procedimiento divulgado en el documento WO-A 2005/063873 tiene lugar, por medio de la disociación del dióxido de carbono, una formación de espuma intensa en la mezcla de reacción, lo que influye de manera relevante en la realización de la reacción. Además, las dispersiones descritas no son estables en almacenamiento, debido a que con el transcurso del periodo de almacenamiento se produce una generación de gases no deseada.

Además, otro problema esencial de las dispersiones descritas en el documento WO-A 2005/063873 consiste en que poseen un contenido en sólidos insuficiente. En la práctica, no puede obtenerse un contenido en sólidos superior al 30 % en peso con el modo de procedimiento divulgado en el documento WO-A 2005/063873. Además, las dispersiones de nanourea descritas muestran problemas de compatibilidad con dispersiones de barnices o adhesivos hidrofílicas aniónicamente, lo que limita considerablemente el uso en otros campos de aplicación en el caso de aplicaciones acuosas.

En el documento US 4.171.391 se describen partículas de poliurea hidrofílicas aniónica y catiónicamente que se preparan mediante la disociación de diisocianatos en cadenas poliméricas en agua. Estos, no obstante, no presentan ninguna reticulación transversal y muestran, por lo tanto, un comportamiento elastómero. Además, mediante la hidrofílicación iónica se logra una carga de la superficie positiva o negativa alta y, con ello, un potencial zeta correspondientemente alto. Con ello no se proporciona una compatibilidad amplia con otras dispersiones.

La presente invención, por lo tanto, se basa en el objetivo de proporcionar dispersiones de nanourea estables en almacenamiento con un contenido en sólidos > 30 % en peso que sean compatibles con aglutinantes hidrofílicos. Además, debería proporcionarse un procedimiento nuevo con el que puedan superarse los problemas descritos anteriormente en los procesos de los procedimientos.

Se ha hallado ahora que dispersiones que contienen partículas de nanourea y disponen de un potencial zeta determinado son compatibles con dispersiones de polímeros hidrofílicos aniónicamente y presentan un contenido en sólidos superior al 30 % en peso. Además, se ha hallado un nuevo procedimiento de preparación de dispersiones según la invención en el que no tiene lugar ninguna reticulación transversal de las partículas de nanourea ya presentes con los poliisocianatos añadidos. Tampoco tiene lugar ningún injerto de los poliisocianatos hidrofílicos en partículas existentes, lo que conduciría a partículas grandes y, con ello, a dispersiones inestables.

Son objeto de la presente invención por lo tanto, dispersiones de nanourea que contienen partículas de nanourea con un tamaño de partícula de 10 a 300 nm, preferentemente de 20 a 250 nm, de modo particularmente preferente de 30 a 200 y un potencial zeta (a un pH (23 °C) = 8,0) de 0 a 40 mV, preferentemente de 1 a 35 mV y de modo particularmente preferente de 3 a 30 mV.

Las dispersiones de nanourea según la invención son dispersiones acuosas de partículas que intraparticularmente están reticuladas transversalmente esencialmente mediante enlaces de urea. Las partículas no reticuladas o prerreticuladas se forman mediante dispersión de poliisocianatos hidrofílicos en agua. A continuación se descompone una parte de los grupos isocianato presentes mediante una reacción isocianato-agua dando aminas primarias o secundarias. Estos grupos amino forman grupos urea mediante reacción con otros grupos isocianato y se reticulan de este modo dando partículas de nanourea. A este respecto, una parte de los grupos isocianatos también puede hacerse reaccionar antes o durante la reacción con agua o con otras especies reactivas con isocianatos, tales como, por ejemplo, aminas primarias o secundarias y/o alcoholes.

Las partículas contenidas en las dispersiones de nanourea según la invención presentan en la superficie de la partícula grupos catiónicos o básicos, medidos mediante valoración ácido-base, en una cantidad de 0 a 95  $\mu\text{mol}$  por gramo de sólidos, preferentemente de 2 a 70  $\mu\text{mol}$  por gramo de sólidos y de modo particularmente preferente de 3 a 20  $\mu\text{mol}$  por gramo de sólidos.

También es objeto de la presente invención un procedimiento de preparación de las dispersiones de nanourea según la invención, caracterizado porque en una primera etapa se mezclan con agua poliisocianatos que disponen de grupos no iónicos como hidrofílicación y, después, se descomponen dando grupos urea, eligiéndose la relación

de poliisocianato hidrofiliado a agua de modo que la relación total en peso dé como resultado entre 1 a 20 y 1 a 0,75, preferentemente entre 1 a 10 y 1 a 1, de modo particularmente preferente entre 1 a 3 y 1 a 1,5. El modo de procedimiento preferente es, a este respecto, la adición en porciones del poliisocianato hidrofiliado al agua, dividiéndose la cantidad total del poliisocianato hidrofiliado en 2 a 50 porciones iguales o diferentes, preferentemente en 3 a 20 porciones y de modo particularmente preferente en 4 a 10 porciones y después de la adición de cada porción de poliisocianato se espera entre 5 minutos y 12 horas para añadir la siguiente porción. Es preferente un tiempo de espera de entre 10 minutos y 8 horas, de modo particularmente preferente de entre 30 minutos y 5 horas. Alternativamente, también puede dosificarse al menos parcialmente el isocianato en continuo, por ejemplo en un periodo de 1 horas a 24 horas, preferentemente en un periodo de 2 horas a 15 horas. En el procedimiento según la invención se mantienen unas temperaturas del recipiente durante la reacción de entre 10 y 80 °C, de modo particularmente preferente de entre 20 y 70 °C y de modo particularmente preferente de entre 25 y 50 °C.

La dispersión del isocianato hidrofiliado y la reacción se realizan preferentemente por medio de mezclado mediante un agitador, otros tipos de mezclado tales como, por ejemplo, mediante recirculación por bomba, mezclador estático, mezclador con espigas, dispersante por chorro, rotor y estator, o usando ultrasonidos.

Subsiguientemente a la reacción se somete a vacío la dispersión según la invención, siendo las temperaturas que se usan para ello de entre 0 °C y 80 °C, preferentemente de entre 20 °C y 60 °C y de modo particularmente preferente de entre 25 °C y 50 °C. Durante la práctica del vacío se ajusta una presión de entre 1 y 900 hPa, preferentemente de entre 10 y 800 hPa, de modo particularmente preferente de entre 100 y 400 hPa. Como periodo de vacío son adecuados, por ejemplo, tiempos de entre 1 minuto y 24 horas, preferentemente de entre 10 minutos y 8 horas. También es posible un postratamiento mediante un aumento de temperatura sin práctica de vacío. En un procedimiento preferente se realiza simultáneamente con la práctica del vacío un mezclado de la dispersión de nanourea, por ejemplo mediante agitación.

En otra variante del procedimiento según la invención se mezcla el poliisocianato hidrofiliado en un recipiente con agitación (A) con agua y, de ese modo, se dispersa. En este procedimiento se divide una parte de la cantidad total del poliisocianato hidrofiliado en 2 a 50 porciones de tamaño igual o diferente, preferentemente en 3 a 20 porciones y de modo particularmente preferente en 4 a 10 porciones y se dispersa con una parte de la cantidad total del agua que se va a usar, que se divide en 2 a 50 porciones de tamaño igual o diferentes, preferentemente en 3 a 20 porciones y de modo particularmente preferente en 4 a 10 porciones. También en este caso se elige la relación de poliisocianato hidrofiliado a agua de modo que se obtenga como resultado una relación en peso de entre 1 a 10 y 5 a 1, preferentemente entre 1 a 5 y 3 a 1, de modo particularmente preferente entre 1 a 3 y 1 a 1. En la dispersión se mantienen las temperaturas del recipiente entre 0 y 60 °C, preferentemente entre 10 y 50 °C y de modo particularmente preferente entre 25 y 40 °C.

Después de la dispersión se transfiere la dispersión correspondiente a otro recipiente (B). La temperatura en este recipiente (B) es superior a la temperatura en el recipiente (A), que se usa para la dispersión. La temperatura en el recipiente (B) se encuentra entre 25 y 80 °C, preferentemente entre 30 y 70 °C y de modo particularmente preferente entre 35 y 60 °C. En el recipiente (B) está presente, preferentemente, un catalizador, dado el caso en una mezcla con agua.

Después de transferir la dispersión del recipiente (A) al recipiente (B) se observa un tiempo de espera de entre 5 minutos y 12 horas hasta añadir la siguiente porción. Es preferente un tiempo de espera de entre 10 minutos y 8 horas, de modo particularmente preferente de entre 30 minutos y 5 horas. Alternativamente también puede transferirse, al menos parcialmente, la dispersión en continuo del recipiente (A) al recipiente (B), por ejemplo en un periodo de 1 hora a 24 horas, preferentemente en un periodo de 2 horas a 15 horas.

Es preferente el procedimiento en el que la dispersión y la reacción tienen lugar en un único recipiente.

Los catalizadores adecuados para la reacción son, por ejemplo, aminas terciarias. Son compuestos adecuados, por ejemplo, trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-diamino-dietiléter, bis-(dimetilaminopropil)urea, N-metil- o N-etilmorfolina, N,N'-dimorfolinodietiléter (DMDEE), N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina-1,6, pentametildietilentríamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, N-hidroxipropilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (Dabco) y compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, dimetil-aminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N'-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo N,N',N'-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina.

Son preferentes como catalizadores aminas terciarias, siendo particularmente preferentes la trietilamina, la etildisopropilamina y el 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano. Los catalizadores se usan en cantidades del 0,01 al 8 % en peso, preferentemente del 0,05 al 5 % en peso, de modo particularmente preferente del 0,1 al 3 % en peso, con respecto al contenido total de sólidos. También pueden añadirse mezclas de catalizadores.

Para la preparación de la dispersión de nanourea según la invención pueden usarse dado el caso adicionalmente a

la reacción de los grupos isocianato con agua también compuestos que contienen grupos reactivos con isocianatos. A este respecto, por ejemplo, se consideran todas las mono-, di- y poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas y aromáticas conocidas, además de polímeros que contienen grupos amino tales como aminopoliéter u oligoetileniminas. Se pueden usar monoaminas tales como metil-, etil-, (iso)propil- y butilamina o diisopropilamina, 5 diaminas y triaminas tales como etilendiamina, *N,N'*-dimetiletilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3- y 1,4-fenilendiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina, hidrazina, metilbisanilina o triaminononano. También son adecuadas aminas heterocíclicas tales como pirazol y triazol o sus derivados y poli(óxidos de etileno) u óxidos de propileno aminofuncionales. Se usan preferentemente diaminas, de modo particularmente preferente etilendiamina, 1,3- 10 propilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano o hidrazina. También es posible el alargamiento de cadena parcial mediante otros compuestos reactivos con isocianatos bifuncionales, trifuncionales o con una funcionalidad superior tales como alcoholes, tioles. Son ejemplos 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, trimetiloetano, trimetilopropano, glicerina o 1,2-etanotiol. También pueden usarse moléculas con distintos grupos reactivos con isocianatos tales como *N*-metiletanol- y *N*- 15 metilisopropanolamina, 1-amino-propanol, dietanolamina, 1,2-hidroxi-etanotiol o 1-aminopropanotiol.

La relación de grupos reactivos con isocianatos usados con respecto a grupos isocianato se elige inferior a 0,5, preferentemente inferior a 0,3, de modo particularmente preferente inferior a 0,2. La adición de los compuestos descritos es posible antes de la adición del agua, simultáneamente a la misma o después de la misma. También puede añadirse una solución de compuestos con grupos reactivos con isocianatos al agua de dispersión.

20 Los poliisocianatos adecuados para la preparación de las dispersiones de nanourea según la invención son poliisocianatos con un contenido en isocianatos del 0,5 al 50, preferentemente del 3 al 30, de modo particularmente preferente del 5 al 25 % en peso o sus mezclas. Los poliisocianatos adecuados son productos de modificación del hexametildiisocianato o del isoforondiisocianato que presentan grupos biuret, isocianurato o uretdiona. Son particularmente preferentes poliisocianatos a base de hexametildiisocianato.

25 Los agentes hidrofílicos son compuestos con grupos hidrófilos no iónicos.

Los compuestos hidrofílicos no iónicos son, por ejemplo también poli(óxido de alquileo)-polieteralcoholes monohidroxílicos que presentan en promedio estadístico de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, que pueden obtenerse de un modo conocido mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, 30 Weinheim, páginas 31-38).

Las moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, alcoholes monohidroxílicos saturados tales como metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y 35 nonanoles isoméricos, *n*-decanol, *n*-dodecanol, *n*-tetradecanol, *n*-hexadecanol, *n*-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroxiciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicol-monoalquiléteres tales como, por ejemplo, dietilenglicolmonobutiléter, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2- 40 etilhexil)-amina, *n*-metil- y *n*-etilciclohexilamina o diciclohexilamina, así como aminas heterocíclicas secundarias tales como morfolina, piperidina, piperidina o 1H-pirazol. Las moléculas iniciadoras preferentes son alcoholes monohidroxílicos saturados. De modo particularmente preferente se usa como molécula iniciadora metanol, butanol y dietilenglicolmonobutiléter.

Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1- 45 buteno y óxido de propileno, que pueden usarse en secuencias discrecionales o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

Los poli(óxido de alquileo)-polieteralcoholes son bien poli(óxido de etileno)-poliéteres puros o poli(óxido de alquileo)-poliéteres mixtos, comprendiendo sus unidades de óxido de alquileo al menos el 30 % en moles, preferentemente al menos el 40 % en moles de unidades de óxido de etileno. Los compuestos no iónicos preferentes son poli(óxido de alquileo)-poliéteres que presentan al menos el 40 % en moles de unidades de óxido 50 de etileno y un máximo del 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

También pueden usarse mezclas de distintos agentes de hidrofílicación. La formación del agente de hidrofílicación en los poliisocianatos que se usan según la invención puede realizarse mediante un procedimiento conocido por sí mismo.

Las dispersiones de nanourea según la invención presentan un contenido en sólidos del 31 al 65 % en peso, preferentemente del 35 al 55 % en peso, de modo particularmente preferente del 40 al 50 % en peso.

Las dispersiones de nanourea según la invención se caracterizan porque solo contienen un número determinado de grupos básicos en la superficie. Por lo tanto, las dispersiones según la invención son miscibles con dispersiones de polímeros hidrofílicos aniónicos y, con ello, adecuados para su uso en combinación con dispersiones de este tipo.

En la preparación de las dispersiones de nanourea también pueden usarse codisolventes, antiespumantes, detergentes tensioactivos y otros coadyuvantes y aditivos. También pueden usarse otros aditivos de sectores tales como la formulación de barnices, sellantes y adhesivos tales como, por ejemplo, pigmentos o cargas.

5 Las dispersiones de nanourea según la invención pueden usarse, por ejemplo, como aditivos, aglutinantes o coadyuvantes para la fabricación de agentes de recubrimiento tales como barnices, pinturas, adhesivos y sellantes.

También es un objeto de la presente invención el uso de dispersiones de nanourea según la invención para la fabricación de barnices, pinturas, adhesivos y sellantes.

10 También son objeto de la presente invención agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones de nanourea según la invención.

15 La fabricación de barnices, pinturas, adhesivos y otras formulaciones con las dispersiones de nanourea según la invención se realiza según procedimientos conocidos por sí mismos. Además de dispersiones de nanourea, a las formulaciones pueden añadirse aditivos y otros coadyuvantes habituales tales como pigmentos, aglutinantes, cargas, agentes de nivelación, antiespumantes, coadyuvantes de la dispersión y catalizadores en cantidades que pueden determinar fácilmente los expertos.

Para su conservación también pueden añadirse a la dispersión según la invención biocidas. Estos se usan preferentemente en cantidades del 0,02 al 1 % en peso, con respecto a las proporciones no volátiles. Los fungicidas adecuados son, por ejemplo, derivados de fenol y cresol o compuestos orgánicos de estaño.

### **Ejemplos**

#### **20 Ensayos de coagulación**

25 Se dispusieron respectivamente 20 ml de las dispersiones hidrofílicas aniónicamente Impranil<sup>®</sup> DLN (dispersiones en agua de poliésterpoliuretano alifáticas aniónicas con un contenido en sólidos de aproximadamente el 40 %, Bayer MaterialScience AG, Alemania) o Dispercoll<sup>®</sup> U 54 (dispersiones en agua de poliésterpoliuretano alifáticas aniónicas con un contenido en sólidos de aproximadamente el 50 %, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) en la forma de suministro y se añadieron en cada caso 3 ml de dispersión de nanourea. Después de la adición o de algunos minutos de agitación con una varilla de vidrio se observó si tenía lugar una coagulación.

#### **Productos químicos**

30 - Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2336: Poliisocianato hidrofílico a base de hexametilendiisocianato, exento de disolventes, viscosidad: 6800 mPa s, contenido de isocianato: aproximadamente el 16,2 %, Bayer MaterialScienceAG, Leverkusen, Alemania.

- Isofoam<sup>®</sup> 16: antiespumante, Petrofer-Chemie, Hildesheim, Alemania.

#### **Determinación de la carga**

35 Se pesaron con exactitud 0,0001 g de una porción de la muestra (masa, típicamente, de entre 0,2 g y 1 g, según la cantidad de carga), se añadió una solución acuosa de tensioactivo al 5 % en peso (Brij<sup>®</sup>-96 V, Fluka, Buchs, Suiza, Producto N° 16011) y agua bidesionizada y, después de la adición de una cantidad definida de ácido clorhídrico (0,1 N, con lo que la preparación presentaba un valor inicial del pH de aproximadamente 3; KMF Laborchemie GmbH, Lohmar, Art. N°: KMF. 01-044.1000), se valoró con solución acuosa valorada de hidróxido de sodio (0,05 N; Bernd Kraft GmbH, Duisburg, Art.N°: 01056.3000). Adicionalmente, para la diferenciación de la carga de la superficie y de la carga del suero, se trató una parte (aproximadamente 30 g) de la dispersión con el intercambiador de iones Lewatit<sup>®</sup> VP-OC 1293 (Uso de 10 veces la capacidad de intercambio con respecto a la carga total determinada, periodo de agitación: 2,0 h, Lanxess AG, Leverkusen, intercambiador de aniones/cationes mixto) y la dispersión obtenida se valoró después de realizar una filtración (E-D-Schnellsieb, tejido de algodón de 240 µm, empresa Erich Drehkopf GmbH, Ammersbek). En la valoración de la muestra después del tratamiento con el intercambiador de iones se determina la carga de la superficie. Calculando la diferencia con la carga total se puede determinar la carga del suero.

La determinación de la carga de la superficie a partir de puntos de equivalencia proporciona, dentro de la exactitud de la medida, un valor comparable a la determinación de grupos básicos a partir del gasto mínimo de hidróxido de sodio, con respecto a la cantidad usada de ácido clorhídrico.

50 Con ello se deduce que en el caso de cantidades de carga determinadas se trata de grupos básicos y no de grupos débilmente ácidos (por ejemplo, grupos carboxilo).

La notación µeq/g representa microequivalentes por gramo de sólido, un equivalente es un mol de grupos iónicos.

**Determinación del potencial zeta**

5 Una cantidad reducida de la muestra se diluyó con solución de cloruro de potasio 1 mM y se homogeneizó mediante agitación. Para ajustar el valor del pH a 8,0 se usaron ácido clorhídrico o hidróxido de sodio diluidos. A continuación se determina el potencial zeta en el aparato "ZetaSizer 3000HSA" (Malvern Instruments, Herrenberg, Alemania) a 23 °C.

**Ensayo de almacenamiento**

Almacenamiento de una muestra en un frasco de polietileno de 1 litro. Examen visual de si el frasco se hincha, lo que representa una indicación de la generación de gases.

Mientras no se indique lo contrario, todos los datos de porcentajes se refieren a porcentajes en peso.

10 Mientras no se indique lo contrario, todas las mediciones analíticas se refieren a temperaturas de 23°C.

Las viscosidades indicadas se determinaron mediante viscosimetría de rotación según la norma DIN 53019 a 23 °C con un viscosímetro de rotación de la empresa Anton Paar Germany GmbH, Alemania.

El contenido de NCO, mientras no se indique expresamente lo contrario, se determinó volumétricamente según la norma DIN-EN ISO 11909.

15 Los tamaños de partícula indicados se determinaron mediante espectroscopia de correlación con láser (aparato: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited).

El contenido en sólidos se determinó mediante calentamiento de una muestra pesada a 120°C. En caso de mantenerse constante el peso se calculó el contenido en sólidos de la muestra mediante una nueva pesada.

El control de grupos NCO libres se llevó a cabo mediante espectroscopia IR (banda a 2260 cm<sup>-1</sup>).

20 Medición de los módulos dinámicos de las películas adhesivas correspondientes:

Las concentraciones de sólidos de las muestras son aproximadamente del 30 o el 40 %. Las muestras se mezclan bien en primer lugar con una varilla de vidrio.

25 Los análisis se realizaron con un procedimiento de reflexión de ultrasonidos denominado reómetro de película. Se puede encontrar una descripción del procedimiento en, por ejemplo, Alig, I.; Lellinger, D., Chemical Innovation 30 (2), 13 (2000). En los procedimientos usados se determina el coeficiente de reflexión de una onda de ultrasonidos a una frecuencia de medición de 5 MHz en la superficie límite entre la célula de medición y la muestra. A través de la superficie libre de la película puede determinarse el módulo de cizallamiento de la muestra durante la formación de la película y de la cristalización.

30 Las muestras se aplicaron con rasqueta para el estudio sobre los cristales de cuarzo del reómetro de película de ultrasonidos como película con un espesor de película en húmedo de 300 µm.

35 El secado y la formación de película se llevaron a cabo a una temperatura de 55 °C y una humedad relativa del aire del 50 %. El espesor de la película en seco fue de aproximadamente 80 a 100 µm, que se corresponde, por lo tanto, con el espesor mínimo de película. Para controlar si la medición no se ha visto influenciada por un espesor de película demasiado pequeño, se fija posteriormente a la película seca una tira de cinta adhesiva y se lleva a cabo una medición de control con ultrasonidos. Si el valor del modulo no ha variado, el espesor de la película era suficiente. En todas las mediciones realizadas se logra el espesor de película mínimo; los resultados correspondientes son, por lo tanto, independientes del espesor de la película.

**Ejemplos**

40 **1) Ejemplo comparativo 1, nanourea 1 análoga al documento WO-A 2005/063873**

Se añaden 319,8 g de Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2336 a temperatura ambiente a 746,20 g de agua desionizada con agitación y se agitan durante 10 minutos. Después se añaden 0,05 g de trietilendiamina (diazabiclononano) y se agita vigorosamente a temperatura ambiente. Después de 9 horas tuvo lugar una formación de espuma, ocupando la espuma más de tres veces el volumen de la mezcla de reacción y rebosando del recipiente de reacción.

45 La dispersión remanente se agitó durante otras 10 horas adicionales y no contenía después ya ningún grupo isocianato (espectro IR). Se formó una dispersión blanca con las propiedades siguientes:

## ES 2 421 190 T3

Contenido en sólidos:	29 %
Tamaño de partícula (LCS):	89 nm
Viscosidad (Viscosímetro, 23 °C):	< 50 mPas

Determinación de la carga: Carga total  $318 \pm 32$  µeq/g, Carga de la superficie  $203 \pm 5$  µeq/g

5 Potencial zeta (pH = 8):  $44,3 \pm 0,6$

Ensayos de coagulación: Tuvo lugar una coagulación

Ensayo de almacenamiento: Hinchamiento apreciable del frasco después de aproximadamente 2 semanas

10 En el procedimiento surgen problemas relacionados con la cinética de la reacción, iniciándose la reacción como pronto después de 9 horas, pero después se volvió muy exotérmica en un periodo de unos pocos minutos y no pudo controlarse debido a la formación de espuma que tuvo lugar a este respecto.

### 2) Ejemplo comparativo 2

15 Se añaden 1.640 g de Bayhydur® VP LS 2336 a temperatura ambiente a 3.851,2 g de agua desionizada con agitación y 0,32 g de Isofoam® 16 y se agita durante 10 minutos. Después se añaden 10,36 g de trietilendiamina y se agita vigorosamente a temperatura ambiente. Después de 3 horas tuvo lugar un rebosamiento intenso de espuma del recipiente de reacción, de modo que la preparación tuvo que interrumpirse con la adición de una gran cantidad de agua fría.

Se demostró que un aumento de la cantidad de base era adecuado para acelerar la reacción, la formación de espuma no se atenuó de forma suficiente con la adición del antiespumante.

### 3) Ejemplo comparativo 3

20 Se procedió tal como se describe en el ejemplo comparativo 2, pero el antiespumante se añadió solo después de 3 horas, después de la cual se pudo observar el inicio de la reacción mediante el primer desarrollo de espuma. Con ello, la espuma ocupó menos de 4 litros de volumen adicional en el recipiente de reacción, con lo que pudo evitarse un rebosamiento de espuma de la mezcla de reacción.

La dispersión blanca obtenida tenía las propiedades siguientes:

25	Contenido en sólidos:	29 %
	Tamaño de partícula (LCS):	116 nm
	Viscosidad (Viscosímetro, 23 °C):	< 50 mPas
	pH (23 °C):	6,03

Determinación de la carga: Carga total  $150 \pm 11$  µeq/g, Carga de la superficie  $98 \pm 5$  µeq/g

30 Potencial zeta (pH = 8):  $42,8 \pm 0,3$

Ensayos de coagulación: Tuvo lugar una coagulación

Ensayo de almacenamiento: Hinchamiento apreciable del frasco después de aproximadamente 2 semanas.

Se demostró que es ventajoso añadir el antiespumante solo durante el transcurso de la reacción. Además se demostró que la dispersión obtenida no es compatible con dispersiones hidrofilizadas aniónicamente.

### 35 4) Ejemplo comparativo 4

40 Se procedió tal como se describe en el ejemplo comparativo 3, pero se añadieron 2186,6 g de Bayhydur® VP LS 2336. Después de 3 horas el inicio de la reacción condujo a un rebosamiento intenso de espuma de la mezcla de reacción y a un espesamiento de la mezcla de reacción. La formación de espuma se produjo muy rápidamente y no se pudo controlar mediante una adición gota a gota adicional de Isofoam 16. Por lo tanto, la preparación se interrumpió mediante una dilución intensa con agua fría y mediante enfriamiento con baño de hielo.

Se demostró que con el procedimiento descrito, a pesar de usar un antiespumante, no puede prepararse una dispersión con un contenido en sólidos del 40 %.

### 5) Ejemplo comparativo 5

Se procedió tal como se describe en el ejemplo comparativo 3, pero se añadieron 1.913 g de Bayhydur® VP LS

2336. Después de aproximadamente 3 horas, el inicio de la reacción condujo a un rebosamiento intenso de espuma de la mezcla de reacción. La formación de espuma se produjo muy rápidamente y no se pudo controlar mediante una adición gota a gota adicional de Isofoam<sup>®</sup> 16. Por lo tanto, la preparación se interrumpió mediante una dilución intensa con agua fría.

- 5 Se demostró que con el procedimiento descrito, a pesar de usar un antiespumante, no puede prepararse una dispersión con un contenido en sólidos del 35 %.

#### 6) Nanourea, según la invención, adición en porciones de isocianato hidrofiliado a agua, 30 % de sólidos

A una solución de 8,25 g de trietilamina y 0,09 g de Isofoam<sup>®</sup> 16 en 976,2 g de agua desionizada se añadieron a temperatura ambiente con agitación vigorosa 136,67 g de Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2336 y se continuó con la agitación. Mediante un contador de gas acoplado se siguió el desprendimiento de dióxido de carbono, la adición de la siguiente porción de Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2336 se realizó solo después de que hubo reaccionado una gran parte de los grupos isocianato. Después de 3 horas y después de 6 horas se añadieron respectivamente otros 136,67 g de Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2336 y después de la última adición se agitó durante otras 5 horas adicionales. La espuma generada durante la reacción ocupó un volumen de como máximo 200 ml.

- 15 La dispersión blanca obtenida tenía las propiedades siguientes:

Contenido en sólidos:	30 %
Tamaño de partícula (LCS):	94 nm
Viscosidad (Viscosímetro, 23 °C):	< 50 mPas
pH (23 °C):	7,33

- 20 Ensayos de coagulación: No se observó ninguna coagulación.

Determinación de la carga: Carga total  $124 \pm 6$  µeq/g, Carga de la superficie  $4 \pm 1$  µeq/g

Potencial zeta (pH = 8):  $11,3 \pm 1,6$

Ensayo de almacenamiento: Se observó un hinchamiento del frasco después de aproximadamente 2 semanas, no se observó en un periodo de 12 semanas ninguna formación de precipitado.

- 25 Se demostró que también es posible la adición en porciones de isocianato hidrofiliado a agua. Aunque ya se hayan formado partículas de nanourea, pueden formarse en esta dispersión otras partículas, siempre que se añada una nueva porción de isocianato hidrofiliado. Sorprendentemente, las partículas añadidas nuevamente no se asocian con las partículas ya existentes, lo que conduciría a unas partículas muy grandes y, con ello, a dispersiones inestables. El que esto no sea el caso lo demuestra la medida del tamaño de partícula < 400 nm por medio de determinación por LCS y el hecho de que tampoco se observó en un periodo de 12 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente ninguna formación de precipitado.

- 30

#### 7) Nanourea, según la invención, adición en porciones de isocianato hidrofiliado a agua, 40% de sólidos

A una solución de 20,72 g de trietilamina en 4.952 g de agua desionizada se añadieron a 30 °C con agitación vigorosa 820,20 g de Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2336 y a continuación 0,32 g de Isofoam<sup>®</sup> 16 y se continuó con la agitación. Después de 3, 6 y 9 horas se añadieron respectivamente 820,20 g de Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2336 y en cada caso a continuación 0,32 g de Isofoam 16 y a continuación se agitó a 30 °C otras 4 horas. Después, a un vacío de 200 hPa y 30 °C se agitó durante otras 3 horas y la dispersión producida se envasó.

- 35

La dispersión blanca obtenida tenía las propiedades siguientes:

Contenido en sólidos:	40 %
Tamaño de partícula (LCS):	83 nm
Viscosidad (Viscosímetro, 23 °C):	< 50 mPas
pH (23 °C):	8,33

- 40

Determinación de la carga: Carga total  $57 \pm 6$  µeq/g, Carga de la superficie  $15 \pm 1$  µeq/g

Potencial zeta (pH = 8):  $24,9 \pm 1,0$

- 45 Ensayos de coagulación: No se observó ninguna coagulación

Ensayo de almacenamiento: No se observó ningún hinchamiento en un periodo de 12 semanas, además, no se



observó en un periodo de 12 semanas formación de precipitado.

Se demostró que de forma correspondiente a la realización según la invención también se obtienen dispersiones que presentan un contenido en sólidos superior al 30 %. Un ensayo correspondiente según procedimientos del estado de la técnica no funciona (ejemplos comparativos 3 y 4). Se proporciona la estabilidad en almacenamiento y la compatibilidad con dispersiones hidrofílicas aniónicamente.

5

**8) Nanourea, según la invención, dispersión en porciones de isocianato hidrofílicado en agua en un recipiente de mezcla y transvase al recipiente de reacción, 40 % de sólidos**

Una solución de 10,0 g de trietilamina y 0,27 g de Isofoam® 16 se disponen en 200 g de agua desionizada a 30 °C con agitación.

10 En un segundo recipiente se añaden a temperatura ambiente 700 g de Bayhydur® VP LS 2336 a 1050 g de agua desionizada y se dispersan mediante una agitación de 15 minutos. La dispersión se transfiere a continuación al primer matraz.

15 Después de 3, 6 y 9 horas se añadieron respectivamente 700 g de Bayhydur® VP LS 2336 a 1050 g de agua desionizada y se dispersaron mediante una agitación de 15 minutos y se transfirieron al primer recipiente. A continuación se agitó a 30 °C durante otras 4 horas. Después, a un vacío de 200 hPa y 30 °C se agitó durante otras 3 horas y la dispersión producida se envasó.

La dispersión blanca obtenida tenía las propiedades siguientes:

Contenido en sólidos: 40 %

Tamaño de partícula (LCS): 117 nm

20 Viscosidad (Viscosímetro, 23 °C): < 50 mPas

pH (23 °C): 6,98

Determinación de la carga: Carga total  $32 \pm 2 \mu\text{eq/g}$ , Carga de la superficie  $7 \pm 2 \mu\text{eq/g}$

Potencial zeta (pH = 8):  $3,2 \pm 0,4$

Ensayos de coagulación: No se observó ninguna coagulación.

25 Ensayo de almacenamiento: No se observó ningún hinchamiento en un periodo de 12 semanas, además, no se observó en un periodo de 12 semanas formación de precipitado.

Se demostró que también mediante la dispersión en porciones del isocianato hidrofílicado en agua con transferencia posterior a un recipiente de reacción se posibilita la preparación de una dispersión de nanourea con una concentración elevada de sólidos.

30 **9) Preparación de un adhesivo a base de las dispersiones de nanourea**

Tabla 1: Preparación de la formulación para los estudios comparativos

Producto	Función	Adición como	Contenido en sólidos (%)	Cantidad usada en g con respecto al sólido
Dispercoll® C 84 (1)	Polímero	Dispersión	55	100
Rhenofit® DDA-EM 50 (2)	Agente de protección contra el envejecimiento	Dispersión	50	1,8
Borchers® 8902 (3)	ZnO	Dispersión	25	3,6
Nanourea	Aditivo	Dispersión	30-40	15

Suministradores:

(1): Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, D (dispersión acuosa de policloropreno)

(2): Rhein Chemie GmbH, Mannheim, D (derivado de difenilamina al 50 % en emulsión acuosa)

(3): Borchers GmbH, Langenfeld, D (pasta de óxido de cinc)

Para la preparación de la formulación se dispone la dispersión de policloropreno en un vaso de precipitados de vidrio. Con agitación cuidadosa se añaden el agente de protección contra el envejecimiento, ZnO y la nanourea.

#### 10) Resultados de la investigación reológica

5 Como resultado relevante se obtuvo el módulo de almacenamiento de las películas adhesivas correspondientes según una duración de la medida de 30 min (a 55 °C).

Denominación de la muestra	Módulo de almacenamiento G'[MPa]
Adhesivo sin nanourea	14,8
Adhesivo sin nanourea según el ejemplo comparativo 3	22,6
Adhesivo con nanourea según el ejemplo 7 según la invención	26,9
Adhesivo con nanourea según el ejemplo 8 según la invención	30,4

**REIVINDICACIONES**

1. Dispersiones de nanourea que contienen partículas de nanourea con un tamaño de partícula de 10 a 300 nm y un potencial zeta (a pH (23°C) = 8,0) de 0 a 40 mV,  
que pueden obtenerse
- 5 mezclando, en una primera etapa, poliisocianatos que son productos de modificación del hexametildiisocianato o del isoforondiisocianato, que presentan grupos biuret, isocianurato o uretdiona y que disponen de grupos no iónicos como hidrofiliación, con agua y, después, se descomponen dando grupos urea,  
eligiéndose la relación de poliisocianato hidrofiliado a agua de modo que la relación en peso total dé como resultado entre 1 a 20 y 1 a 0,75,
- 10 el poliisocianato hidrofiliado se añade en porciones al agua y la cantidad total del poliisocianato hidrofiliado se divide en 2 a 50 porciones de tamaño igual o distinto y después de la adición de cada porción de poliisocianato se espera entre 5 minutos y 12 horas hasta que se añade la siguiente porción,  
se añaden uno o más catalizadores, siendo los mismos aminas terciarias, en cantidades del 0,01 al 8 % en peso, con respecto al contenido total de sólidos, y
- 15 la hidrofiliación de los poliisocianatos se realiza mediante compuestos de acción hidrofiliante no iónicos, que son poli(óxido de alqueno)polieteralcoholes monohidroxílicos que presentan en promedio estadístico de 5 a 70 unidades de óxido de etileno por molécula.
2. Dispersiones de nanourea que contienen partículas de nanourea con un tamaño de partícula de 10 a 300 nm y un potencial zeta (a pH (23°C) = 8,0) de 0 a 40 mV,  
que pueden obtenerse
- mezclando, en una primera etapa, poliisocianatos que son productos de modificación del hexametildiisocianato o del isoforondiisocianato, que presentan grupos biuret, isocianurato o uretdiona y que disponen de grupos no iónicos como hidrofiliación, con agua y, después, se descomponen dando grupos urea,
- 25 la relación de poliisocianato hidrofiliado a agua se elige de modo que se obtenga como resultado una relación en peso total entre 1 a 20 y 1 a 0,75,  
el poliisocianato hidrofiliado se añade en porciones al agua y la cantidad total del poliisocianato hidrofiliado se divide en 2 a 50 porciones de tamaño igual o distinto y después de la adición de cada porción de poliisocianato se espera entre 5 minutos y 12 horas hasta que se añade la siguiente porción,  
se añaden uno o más catalizadores, siendo los mismos aminas terciarias, en cantidades del 0,01 al 8 % en peso, con respecto al contenido total de sólidos, y
- 30 la hidrofiliación de los poliisocianatos se realiza mediante compuestos de acción hidrofiliante no iónicos, que son poli(óxido de alqueno)poliéteres mixtos monofuncionales que presentan al menos el 40 % en moles de óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.
- 35 **3.** Dispersiones de urea según la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas porque** las partículas contenidas en las dispersiones de nanourea presentan en la superficie de la partícula grupos catiónicos o básicos, medidos mediante valoración ácido-base, en una cantidad de 0 a 95 µmol por gramo de sólidos.
- 4.** Procedimiento de preparación de dispersiones de nanourea que contienen partículas de nanourea con un tamaño de partícula de 10 a 300 nm y un potencial zeta (a pH (23°C) = 8,0) de 0 a 40 mV,  
**caracterizado porque** en una primera etapa se mezclan poliisocianatos que son productos de modificación del hexametildiisocianato o del isoforondiisocianato, que presentan grupos biuret, isocianurato o uretdiona y que disponen de grupos no iónicos como hidrofiliación, con agua y, después, se descomponen dando grupos urea,  
eligiéndose la relación entre poliisocianato hidrofiliado y agua de modo que la relación total en peso dé como resultado entre 1 a 20 y 1 a 0,75,
- 45 el poliisocianato hidrofiliado se añade en porciones al agua y la cantidad total del poliisocianato hidrofiliado se divide en 2 a 50 porciones de tamaño igual o distinto y después de la adición de cada porción de poliisocianato se espera entre 5 minutos y 12 horas hasta que se añade la siguiente porción,  
se añaden uno o más catalizadores, siendo los mismos aminas terciarias, en cantidades del 0,01 al 8 % en peso, con respecto al contenido total de sólidos, y  
la hidrofiliación de los poliisocianatos se realiza mediante compuestos de acción hidrofiliante no iónicos, que son

poli(óxido de alquileo)polieteralcoholes monohidrofilicos que presentan en promedio estadístico de 5 a 70 unidades de óxido de etileno por molécula.

5. Procedimiento de preparación de dispersiones de nanourea que contienen partículas de nanourea con un tamaño de partícula de 10 a 300 nm y un potencial zeta (a pH (23°C) = 8,0) de 0 a 40 mV,

- 5 **caracterizado porque** en una primera etapa se mezclan poliisocianatos que son productos de modificación del hexametildisocianato o del isoforondisocianato, que presentan grupos biuret, isocianurato o uretdiona y que disponen de grupos no iónicos como hidrofiliación, con agua y, después, se descomponen dando grupos urea,

eligiéndose la relación entre poliisocianato hidrofiliado y agua de modo que la relación total en peso dé como resultado entre 1 a 20 y 1 a 0,75,

- 10 el poliisocianato hidrofiliado se añade en porciones al agua y la cantidad total del poliisocianato hidrofiliado se divide en 2 a 50 porciones de tamaño igual o distinto y después de la adición de cada porción de poliisocianato se espera entre 5 minutos y 12 horas hasta que se añade la siguiente porción,

se añaden uno o más catalizadores, siendo los mismos aminas terciarias, en cantidades del 0,01 al 8 % en peso, con respecto al contenido total de sólidos, y

- 15 la hidrofiliación de los poliisocianatos se realiza mediante compuestos de acción hidrofiliante no iónicos, que son poli(óxido de alquileo)poliéteres mixtos monofuncionales que presentan al menos el 40 % en moles de óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, **caracterizado porque** subsiguientemente a la reacción se somete a vacío la dispersión, encontrándose la temperatura para ello entre 0 °C y 80 °C y durante la práctica del vacío la presión se encuentra entre 1 y 900 hPa.

7. Procedimiento según la reivindicación 4, 5 o 6, **caracterizado porque** se añaden a la reacción adicionalmente compuestos que contienen grupos reactivos con isocianatos, eligiéndose la relación de los grupos reactivos con isocianatos a los grupos isocianato inferior a 0,5.

- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado porque** la reacción tiene lugar en un único recipiente.

9. Uso de dispersiones de nanourea según la reivindicación 1 o 2 para la preparación de barnices, pinturas, adhesivos y sellantes.

10. Agentes de recubrimiento que contienen dispersiones de nanourea según la reivindicación 1 o 2.