

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 366**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/70** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C08G 18/62** (2006.01)  
**C08G 18/34** (2006.01)  
**C08G 18/12** (2006.01)  
**C08G 18/24** (2006.01)  
**C08G 18/22** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)  
**C08G 18/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04710859 .2**  
96 Fecha de presentación: **13.02.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1599525**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2005**

54 Título: **Sistemas de PUR de 2 componentes**

30 Prioridad:  
**26.02.2003 DE 10308106**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.04.2012**

73 Titular/es:  
**BAYER MATERIALSCIENCE AG**  
**51368 LEVERKUSEN, DE**

72 Inventor/es:  
**GÜRTLER, Christoph;**  
**PIRES, Raul y**  
**DORNBUSCH, Heinrich**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 378 366 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

Sistemas de PUR de 2 componentes

La presente invención se refiere a catalizadores para el endurecimiento acelerado de poliisocianatos con polioles y a sistemas de poliuretano que contienen a éstos.

- 5 Especialmente, la presente invención se refiere a catalizadores para el endurecimiento acelerado de poliisocianatos con polioles en presencia del disolvente agua (las denominadas lacas al agua de poliuretano de dos componentes, lacas al agua de PUR de 2 componentes).

10 El uso de agua como disolvente para aplicaciones de laca ha aumentado mucho en los últimos años. Los aspectos medioambientales desempeñan un papel decisivo en el desarrollo de esta técnica. Así puede reducirse mucho con esta técnica el uso de disolventes orgánicos para la aplicación de laca sobre el sustrato. Unido a ello se encuentra una fuerte reducción de la emisión de componentes volátiles que fomentan la degradación de ozono (los denominados VOC, *volatile organic compounds*, compuestos orgánicos volátiles) y una mejora de las condiciones de trabajo para el usuario. Además puede prescindirse de la combustión del aire de salida de las instalaciones de lacado en gran parte, lo que conduce a ahorros de costes.

15 Para los sistemas de laca convencionales, es decir aquéllos en los que se usan disolventes orgánicos para la aplicación de lacas sobre el sustrato que va a lacarse, se han descrito una serie de catalizadores que aceleran la reacción de (poli)-oles con (poli)-isocianatos para dar poliuretanos. Según en cada caso el tiempo de procesamiento deseado, un catalizador puede seleccionarse con reactividad adecuada respectivamente para ajustar con preferencia las propiedades de la laca deseadas. A los catalizadores usados habitualmente pertenecen aquéllos a base de compuestos de estaño, especialmente de compuestos de estaño IV. A este respecto se prefiere especialmente dilaurato de dibutilestaño, DBTL. Este compuesto es probablemente el catalizador usado con más frecuencia para las denominadas aplicaciones de laca de poliuretano de dos componentes (2K-PUR). Las sales de estaño o los compuestos de organoestaño conducen a la reacción rápida de isocianatos con alcoholes o polioles. Como alternativa pueden usarse también compuestos de bismuto y zinc. Estos tienen habitualmente un tiempo de reacción y de trabajo más largo en comparación con los compuestos de estaño. También se ha descrito el uso de compuestos de quelato de zirconio tales como el acetilacetato de zirconio (IV). Estos se han descritos entre otros en *Journal of Coatings Technology* 2002, 74(930), 31-36. Un resumen actual sobre los catalizadores usuales lo proporciona por ejemplo Florio en *Paint & Coatings Industry* 2000, 16, 80. Para la aplicación en lacas resistentes a la luz se tienen en cuenta, sin embargo, otros catalizadores de poliuretanos típicos tales como por ejemplo acetilacetato de hierro (III) o compuestos correspondientes de níquel o cobalto, dado que estos catalizadores forman por regla general complejos de color.

25 En caso del uso de agua como disolvente para aplicaciones de laca pueden considerarse otras situaciones a diferencia de los sistemas convencionales que contienen disolventes. Un resumen de este problema se proporciona por ejemplo por W. Blank en *Progress in Organic Coatings* 1999, 35, 19 así como en el documento WO 98/41322 y la bibliografía allí citada.

35 En caso de estos sistemas de laca debe considerarse la velocidad de reacción relativa del isocianato con alcoholes en comparación con la velocidad de reacción con agua. La reacción de isocianatos con agua conduce a la formación de derivados de ácido carbámico, que a continuación se consumen por reacción para dar la amina en la que se basan y dióxido de carbono. El dióxido de carbono formado puede hacerse perceptible mediante la formación de burbujas en la película, lo que empeora la calidad de la película. La formación de dióxido de carbono es indeseable por este motivo. De los ácidos carbámicos descarboxilados se libera una amina que puede consumirse por reacción con isocianato libre para dar urea. La formación excesiva de urea puede hacerse perceptible a su vez en una disminución del tiempo de trabajo del sistema y normalmente en una pérdida del brillo de la superficie y un empeoramiento de las propiedades de la laca tras el procedimiento de lacado.

45 Por consiguiente, la reacción de isocianatos con agua es indeseable debido a las reacciones sucesivas y a la rápida pérdida de propiedades. Por tanto, la reacción del agua con isocianatos no debe preferirse, para evitar un empeoramiento de las propiedades, en comparación con sistemas de laca no catalizados. Es deseable una preferencia de la reacción de (poli)-ol con el componente de isocianato.

50 Además, los catalizadores del estado de la técnica tienen por regla general sólo una vida útil limitada en sistemas acuosos, es decir el catalizador se hidroliza rápidamente más o menos mediante la acción del agua. Esto vale en especial medida para los compuestos de estaño (IV) usados mucho en sistemas convencionales tal como el ya mencionado DBTL o también para carboxilatos de bismuto tales como por ejemplo 2-etilhexanoato de bismuto (III) (K-Kat, King Industries, Norwalk, CT, USA) tal como se describe también en el documento WO 00/47642.

55 Además, los componentes de polioliol usados en la mayoría de los casos industrialmente para aplicaciones al agua de 2K-PUR disponen de grupos carboxilo (neutralizados con aminas terciaria) que sirven para hidrofilar el aglutinante, es decir la incorporación del componente polioliol en agua. Estos grupos carboxilo pueden conducir, posiblemente mediante una formación de complejos, a una inhibición de la actividad catalítica de compuestos de organoestaño, que se usan como catalizadores para sistemas acuosos de 2 componentes. Esto vale para todos los ácidos de

Lewis altamente cargados tales como por ejemplo compuestos de titanio-IV, zirconio-IV etc.. Un catalizador, que debe poder usarse universalmente con una pluralidad de poliisocianatos hidrofílicos y aglutinantes hidrofílicos, no puede mostrar estas interacciones con los agentes de hidrofílicación.

5 Como catalizadores para sistemas acuosos de 2 componentes se han descrito últimamente compuestos de estaño y zirconio. El acetilacetato de zirconio (IV) debe ayudar, de manera correspondiente al documento WO 98/41322, a un endurecimiento acelerado de la película de laca de poliuretano de 2 componentes en sistemas acuosos, sin que a este respecto se obtuvieran películas de laca cualitativamente peores que en el caso no catalizado con respecto al brillo y al enturbiamiento. En el documento WO 98/41322 se proporcionan, sin embargo, sólo ejemplos de sistemas de laca que se basan en disolventes orgánicos convencionales. No se exponen ejemplos de laca que se obtienen  
10 mediante la reacción de aglutinantes hidrófilos (polioles) con poliisocianatos hidrófilos (o sea aquéllos en los que puede contarse con una interacción del agente de hidrofílicación con el catalizador). En la enseñanza del documento WO 98/41322 se describe además la adición de un formador de complejos (acetilacetona), que no debe eliminarse por evaporación hasta la aplicación de la película de laca para poner en funcionamiento la catálisis. Este procedimiento es necesario para mantener lo más bajo posible la actividad del catalizador durante el tiempo de  
15 trabajo. Sin el uso de este formador de complejos se reduciría el tiempo de trabajo hasta un nivel no aceptable y falto de práctica. El formador de complejos tiene el inconveniente de que representa un componente orgánico volátil adicional, que conduce a una nueva carga medioambiental y empeora las condiciones de trabajo al usuario.

Por tanto, el objetivo consiste en encontrar un catalizador para la aceleración de la reacción de isocianatos con alcoholes o polioles en presencia de agua o generalmente para acelerar el endurecimiento de sistemas acuosos de  
20 2K-PUR. Las propiedades de laca generales dependiendo del tiempo de procesamiento no debe padecer el uso del catalizador y el tiempo de trabajo no debe acortarse. Idealmente no se ve influido el tiempo de trabajo mediante la presencia del catalizador. El catalizador debe ser estable frente a la hidrólisis y presentar ya una actividad suficiente con cantidades de principio activo muy reducidas. Además han de considerarse criterios ecológicos y económicos (precio).

25 Sorprendentemente se encontró ahora que puede lograrse este objetivo con distintos compuestos de elementos seleccionados del grupo constituido por vanadio, tántalo, molibdeno, wolframio en los que el respectivo elemento tiene un grado de oxidación de al menos + 4.

Teluro. Se usan compuestos de los elementos vanadio, tántalo, molibdeno, wolframio y teluro, así por ejemplo sales del ácido molibdénico tales como las sales de metal alcalino del ácido molibdénico así como las sales de metal  
30 alcalino del ácido vanádico así como molibdato de tetraetilfosfonio, molibdato de magnesio, molibdato de calcio, molibdato de zinc, wolframato de litio, wolframato de potasio, ácido wolfrámico, wolframato de amonio, ácido fosforowolfrámico, telurito de sodio, niobato de sodio y tantalato de sodio.

Son especialmente adecuados ácido molibdénico, molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio, molibdato de tetrametilamonio, molibdato de tetraetilamonio,  
35 acetilacetato de molibdenilo, tetrametilheptadionato de dióxido de molibdeno, wolframato de sodio, telurito de potasio  $K_2TeO_3$ , ortovanadato de litio, metavanadato de litio y sus modificaciones, ortovanadato de sodio, metavanadato de sodio así como heptamolibdato de amonio.

Estos compuestos son catalizadores activos para la aceleración de la reacción de poliisocianatos con polioles en agua, sin acortar a este respecto el tiempo de procesamiento (tiempo de trabajo). Otros aditivos tales como por  
40 ejemplo formadores de complejos no son necesarios. A este respecto se obtienen lacas de poliuretano de alta calidad, que cualitativamente son al menos equivalentes a las películas de laca no producidas con catálisis.

El uso de compuestos de los elementos de los grupos Vb, y Vlb del sistema periódico en sus grados de oxidación superiores para preparar películas de laca en sistemas de laca acuosos mediante catálisis de la reacción de (poli)-oles con (poli)-isocianatos no se conoce hasta ahora.

45 Efectos de compuestos de molibdeno por ejemplo en el grado de oxidación 6 (por ejemplo molibdato de litio y sodio) se han descrito ya anteriormente en el documento US-A 2 916 464, sin embargo se prepararon con estos compuestos espumas de poliuretano mediante la reacción de un poliéster-poliol con diisocianato de tolueno (TDI) en presencia de agua. Lo más sorprendente es que con estos catalizadores pueden prepararse películas de laca resistentes a la luz y sin burbujas de alta calidad, que justamente no son espumas.

50 Compuestos de molibdeno de grado de oxidación más bajo se han mencionado en relación con poliuretanos en Saunders/Frisch: High Polymers, vol. XVI (1962), pág. 169). Estos compuestos de molibdeno son coloreados y no son adecuados para revestimientos resistentes a la luz.

Compuestos de vanadio de valencia 4 ó 5 (por ejemplo trietilato de óxido de vanadio para preparar poliuretanos) (véase también el documento DE-A 1 921 952) se mencionaron para catalizar las reacciones de (poli)-isocianatos  
55 aromáticos con (poli)-oles para dar poliuretanos. Sin embargo, el documento DE-A 1 921 952 descarta a la vez el uso de compuestos de vanadio en sistemas que contienen agua debido a la tendencia a la hidrólisis de los compuesto y describe por lo demás sólo los trialcoholatos de óxido de vanadio.

- Se comprobó ahora que puede acortarse mucho el tiempo de endurecimiento o el tiempo que necesita un revestimiento o una laca acuosa de 2K-PUR aplicada de manera acabada para obtener sus propiedades finales (por ejemplo dureza con péndulo, sequedad), mediante la adición de los catalizadores expuestos según la invención en comparación con el caso no catalizado (véanse los ejemplos). Con ello puede usarse de manera esencialmente más rápida el material revestido.
- La aceleración de la reacción de endurecimiento se observa también en sistemas pigmentados tales como por ejemplo lacas blancas o rojas (véanse los ejemplos 2 y 3). En caso necesario debe elevarse la cantidad de catalizador.
- Cuando se usa un aglutinante tal como se describió anteriormente, que se hidrofila internamente mediante grupos carboxilato (tal como habitualmente en caso de sistemas de laca acuosa de 2K-PUR) no tiene lugar ninguna aceleración de la reacción de polioles con poliisocianatos mediante los compuestos de acetilacetato de zirconio expuestos anteriormente, descritos ya en relación con la catálisis de la reacción de (poli)isocianato-(poli)ol u otros catalizadores descritos en la bibliografía mencionada anteriormente.
- Con ello son objeto de la presente invención sistemas de revestimiento de dos componentes a base de poliuretano, caracterizados porque contienen esencialmente
- (a) poliisocianatos, que dado el caso están hidrofílicos,
  - (b) compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos, dado el caso hidrofílicos, en agua y dado el caso en presencia de disolventes orgánicos o mezclas de disolventes,
  - (c) uno o varios compuestos de elementos vanadio, tántalo, molibdeno, wolframio y telurio, en los que el respectivo elemento tiene un grado de oxidación de al menos +4,
  - (d) dado el caso otros aditivos y coadyuvantes,
- en los que las cantidades de (a) + (b) ascienden a 20 a 99,9999 partes en peso, (c) de 0,0001 a 5 partes en peso, la cantidad de (d) de 0 a 75 partes en peso, con la condición de que la suma de las partes en peso de los componentes individuales (a) a (d) ascienda a 100.
- Preferentemente se usan como compuestos (c) ácido molibdénico, molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio, molibdato de tetrametilamonio, molibdato de tetraetilamonio, acetilacetato de molibdenilo, tetrametilheptadionato de dióxido de molibdeno, wolframato de sodio, telurito de potasio  $K_2TeO_3$ , ortovanadato de litio, metavanadato de litio y sus modificaciones, ortovanadato de sodio, metavanadato de sodio así como heptamolibdato de amonio.
- Preferentemente en el caso de los sistemas de dos componentes a base de poliuretano se trata de sistemas de laca acuosos de dos componentes.
- También es objeto de la invención un procedimiento para preparar los sistemas de poliuretano de dos componentes de la composición general de (a) a (d), que se caracteriza porque el orden de adición de los componentes del sistema de laca y de los coadyuvantes puede variar de manera discrecional de (a) a (d).
- Otro objeto de la invención es el uso de los sistemas de poliuretano de dos componentes según la invención para preparar lacas, pinturas y otros sistemas tales como adhesivos o elastómeros.
- Además son objeto de la invención los sustratos revestidos con los sistemas de 2K-PUR según la invención.
- Por sistemas de dos componentes en el sentido de la presente invención se entienden agentes de revestimiento en los que los componentes (a) y (b) deben almacenarse en recipientes separados debido a su reactividad. Los dos componentes se mezclan en primer lugar brevemente antes de la aplicación y reaccionan entonces generalmente sin activación adicional.
- En caso del componente de (poli)-isocianato (a) se trata de cualquier poliisocianato orgánico con grupos isocianato libres, unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente, que son líquidos a temperatura ambiente o están diluidos con disolventes para este fin. El componente de poliisocianato (a) presenta a 23 °C una viscosidad de 10 mPa.s a 15000 mPa.s, preferentemente de 10 mPa.s a 5000 mPa.s. De manera especialmente preferente, en caso del componente de poliisocianato (a) se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera alifática y/o cicloalifática de una funcionalidad NCO que se encuentra (promedio) entre 2,0 y 5,0 y de una viscosidad a 23 °C de 10 mPas a 2000 mPas.
- Preferentemente se usan como reticulador poliisocianatos con grupos NCO libre para obtener a partir de las lacas al agua de poliuretano de dos componentes un nivel técnico de laca especialmente alto. Como resinas reticuladoras de este tipo son adecuados por ejemplo poliisocianatos a base de diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), 1,4-diisocianatociclohexano, bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (Desmodur<sup>®</sup> W, Bayer AG, Leverkusen), 1,3-diisocianatobenceno, 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), diisocianato-difenilmetano (MDI) así

como  $\omega,\omega'$ -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano ( $H_6XDI$ ). Se prefieren poliisocianatos a base de diisocianato de isofoforona, diisocianato de hexametileno, bis-(4-isocianatociclohexil)-metano y  $\omega,\omega'$ -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano ( $H_6XDI$ ).

5 Los diisocianatos mencionados pueden usarse dado el caso como tales, sin embargo por regla general se usan derivados de los diisocianatos. Como derivados son adecuados poliisocianatos que contienen grupos biuret, isocianurato, uretdiona, uretano, iminooxadiazindiona, oxadiazintriona, carbodiimido, acilurea y alofanato.

Derivados preferidos son aquellos con isocianurato, iminooxadiazindiona y estructuras uretdiona. Se prefieren especialmente poliisocianatos de laca con bajo contenido de monómeros con estos elementos estructurales de diisocianato de isofoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), 1,4-diiisocianatociclohexano, bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (Desmodur<sup>®</sup> W).

También son adecuados los triisocianatos tales como por ejemplo TIN (triisocianatononano).

El componente (poli)-isocianato (a) dado el caso puede estar modificado de manera hidrófila. Pueden obtenerse poliisocianatos dispersables o solubles en agua por ejemplo mediante la modificación con grupos carboxilato, sulfonato y/o poli(óxido de etileno) y/o grupos poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno).

15 Una hidrofiliación de los poliisocianatos es posible por ejemplo mediante la reacción con cantidades deficientes de poliéteralcoholes monohidroxilados, hidrófilos. La preparación de poliisocianatos hidrofiliados de este tipo se describe por ejemplo en el documento EP-A 0 540 985, pág. 3, línea 55 - pág. 4 línea 5. También son muy adecuados los poliisocianatos que contienen grupos alofanato descritos en el documento EP-A-0 959 087, pág. 3 líneas 39-51, que se preparan mediante la reacción de poliisocianatos con bajo contenido de monómeros con poliéteralcoholes de poli(óxido de etileno) en condiciones de alofanatización. También son adecuadas las mezclas de poliisocianatos dispersables en agua descritas en el documento DE-A 10 007 821, pág. 2 línea 66 - pág. 3 línea 5, a base de triisocianatononano, así como poliisocianatos hidrofiliados con grupos iónicos (grupos sulfonato, fosfonato), tales como se describen por ejemplo en el documento DE-A 10 024 624, pág. 3 línea 13 - 33 o también en el documento WO 01/88006. Del mismo modo es posible la hidrofiliación externa mediante la adición de emulsionantes.

25 El contenido de NCO del componente de poliisocianato (a) usado puede alcanzar por ejemplo en caso de los denominados poliéter-alofanatos (hidrofiliación por medio de un poliéter) del 5 - 25 % en peso. En caso de una hidrofiliación con grupos ácido sulfónico pueden alcanzarse contenidos en NCO del 4 - 26 % en peso, entendiéndose estas cifras sólo a modo de ejemplo.

30 Los componentes isocianato usados pueden estar bloqueados también parcialmente, por ejemplo hasta en un tercio de los grupos isocianato presentes con componentes reactivos frente a los isocianatos. En este caso puede llegarse en una etapa posterior a la reacción del componente isocianato bloqueado con poliol adicional para originar otra reticulación.

35 Agentes de bloqueo adecuados para estos poliisocianatos son por ejemplo alcoholes monohidroxilados tales como metanol, etanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, oximas tales como acetoxima, metiletilcetoxima, ciclohexanonoxima, lactamas tales como  $\epsilon$ -caprolactama, fenoles, aminas tales como diisopropilamina o dibutilamina, dimetilpirazol o triazol así como éster dimetilico del ácido malónico, éster dietílico del ácido malónico o éster dibutilico del ácido malónico.

40 Se prefiere el uso de poliisocianatos de baja viscosidad, hidrófobos o hidrófilos con grupos isocianato libres a base de isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, de manera especialmente preferente isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, dado que puede alcanzarse de ese modo un nivel de propiedad especialmente alto de la película de laca. Las ventajas de las dispersiones de aglutinante según la invención aparecen de la manera más clara en combinación con estos reticuladores. Estos poliisocianatos presentan a 23 °C generalmente una viscosidad de 10 mPas a 3500 mPas. En caso necesario pueden llegar a usarse los poliisocianatos en mezcla con cantidades bajas de disolventes inertes para disminuir la viscosidad hasta un valor dentro del intervalo mencionado. También puede usarse triisocianatononano sólo o en mezclas como componente de reticulación.

Naturalmente también es posible en principio el uso de mezclas de distintos poliisocianatos.

50 Como compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos (b) son adecuados por ejemplo grupos hidroxilo, grupos sulfonato y/o carboxilato, preferentemente grupos carboxilato y dado el caso ácido sulfónico y/o grupos carboxilo, preferentemente polímeros que presentan grupos carboxilo de monómeros olefinicamente insaturados (los denominados poliacrilato-poliolios), de combinaciones de dioles y ácidos dicarboxílicos (los denominados poliéster-poliolios), de combinaciones de dioles, ácidos dicarboxílicos y diisocianatos (los denominados poliuretano-poliolios) y/o de sistemas híbridos de las clases de poliolios mencionadas, por ejemplo poliacrilato-poliésterpolioliolios, poliacrilato-poliuretanopoliolios, poliéster-poliuretanopolioliolios o poliéster-poliuretanopolioliolios, que presentan preferentemente un peso molecular  $M_n$  (promedio en número) que puede determinarse según la cromatografía de permeación en gel de 500 a 50000, especialmente de 1000 a 10000, un índice de hidroxilo de 16,5 a 264, preferentemente de 33 a 165 mg de KOH/g de resina sólida, un índice de acidez (con respecto a los grupos ácido sulfónico y/o carboxilo no neutralizados) de 0 a 150, preferentemente de 0 a 100 mg de KOH/g de resina sólida y un

contenido de grupos sulfonato y/o carboxilo de 5 a 417, preferentemente de 24 a 278 miliequivalentes por 100 g de sólido.

- 5 De manera especialmente preferente, en caso de estos grupos aniónicos se trata de grupos carboxilato. Un resumen sobre distintos aglutinantes se proporciona por ejemplo en el documento EP-A 0 959 115, pág. 3 líneas 26 - 54. Sin embargo pueden usarse también componentes de diol sencillos. En principio son adecuados como componente aglutinante (b) todos los aglutinantes dispersados o disueltos en agua que presentan grupos reactivos frente a isocianatos. Para ello se enumeran por ejemplo también poliuretanos o poliureas dispersados en agua, que pueden reticularse con poliisocianatos debido a los átomos de hidrógeno activos que se encuentran en los grupos uretano o urea.
- 10 El componente de aglutinante (b) se usa en la preparación de los agentes de revestimiento en general en forma de dispersiones y/o disoluciones acuosas al del 10 % al 60 %, preferentemente del 20 % al 50 % en peso, que presentan generalmente una viscosidad de 10 a 10<sup>5</sup>, preferentemente de 100 a 10000 mPa.s/23 °C y valores de pH de 5 a 10, preferentemente de 6 a 9. Dado el caso pueden usarse disolventes auxiliares.
- 15 Dependiendo del peso molecular del componente de aglutinante (b) y su contenido de grupos aniónicos o de grupos ácido libres, especialmente grupos carboxilo, se trata, en caso de los sistemas acuosos que contienen los polímeros, de verdaderas dispersiones, dispersiones coloidalmente dispersas o molecularmente dispersas, sin embargo generalmente de las denominadas "dispersiones parciales", es decir de sistemas acuosos que están en parte molecularmente dispersos y en parte coloidalmente dispersos.
- 20 La proporción de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo (proporción de NCO-OH) puede comprender un amplio intervalo. Así puede usarse una proporción de 0,2:1,0 a 4,0:1,0 para aplicaciones técnicas de laca. Se prefiere un intervalo de 0,35:1 a 2,0:1,0, de manera especialmente preferente de 1,0:1,0 a 1,5:1,0.
- Como catalizadores (c) se tienen en cuenta compuestos de molibdeno de valencia superior (desde el grado de oxidación + 4) a base de dioxo-compuestos de molibdeno, tales como se encuentran por ejemplo en los compuestos acetilacetato de molibdenilo o molibdatos sencillos tales como molibdato de sodio o molibdatos de potasio.
- 25 Por consiguiente, catalizadores adecuados son molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio y otras sales de molibdato de cationes mono, di o trivalentes así como sales de molibdato que disponen de un catión orgánico tal como por ejemplo amonio, tetrametilamonio, tetraetilfosfonio etc.
- Son especialmente adecuados molibdato de litio, molibdato de sodio y ácido molibdénico.
- 30 Como catalizadores según la invención se tienen en cuenta además compuestos de vanadio de valencia superior (en el grado de oxidación + 5) a base de ácido vanádico, tales como se encuentran por ejemplo en los compuestos ortovanadato de sodio y litio.
- Por consiguiente, catalizadores adecuados son vanadato de litio, vanadato de sodio, ortovanadato de sodio, vanadato de potasio, vanadato de rubidio, vanadato de cesio y otras sales de vanadato de cationes mono, di o trivalentes así como sales de vanadato que disponen de un catión orgánico tales como por ejemplo amonio, tetrametilamonio, tetraetilfosfonio.
- 35 Son especialmente adecuados ortovanadato de litio, ortovanadato de sodio y metavanadato de sodio.
- Las cantidades de catalizador que van a usarse para los compuestos de molibdato y vanadato son muy bajas. Generalmente puede trabajarse con una cantidad de principio activo de 1 ppm a 10000 ppm, prefiriéndose un intervalo de 1 ppm a 5000 ppm, prefiriéndose especialmente un intervalo de 1 ppm a 1000 ppm. La actividad del catalizador es independiente del tipo de su adición. Por consiguiente puede proporcionarse directamente en el agua usada. Como alternativa puede incorporarse también en los componentes (a) y/o (b).
- 45 Antes, durante o tras la preparación de la dispersión acuosa de aglutinante según la invención y también en caso de la preparación de los agentes de revestimiento mediante la adición al menos de un reticulador pueden añadirse los coadyuvantes y aditivos habituales de la tecnología de laca (d), tales como por ejemplo agentes desespumantes, agentes espesantes, pigmentos, coadyuvantes de dispersión, otros catalizadores distintos de (c), agentes antidescascarilladores, agentes de antisedimentación o emulsionantes.
- Los sistemas de poliuretano de dos componentes según la invención contienen como disolvente agua y dado el caso disolventes orgánicos o sus mezclas.
- 50 Como disolventes orgánicos pueden usarse todos los disolventes conocidos. Se prefieren los disolventes usados en la industria de las lacas tales como xileno, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de butilglicol, butoxilo, acetato de metoxipropilo, hidrocarburos tales como Solvesso<sup>®</sup> 100 (Exxon Mobile Chemicals) (como alternativa puede usarse también disolvente nafta) o N-metilpirrolidona.
- Los disolventes orgánicos se usan, en caso de que se usen, sólo en las cantidades justamente necesarias. Así por

ejemplo para las diluciones previas de los poliisocianatos (a) usados o en la cantidad justamente necesaria para preparar el componente de aglutinante disperso o disuelto en agua (b).

5 La preparación de lacas, pinturas y otras formulaciones a partir de los sistemas de poliuretano de dos componentes según la invención se realiza según procedimientos en sí conocidos. Debido a la naturaleza del componente de poliisocianato (a) usado y del componente de aglutinante (b) es adecuada una unión sencilla de los componentes con el uso adicional del componente (c) y (d) y mezclado o mezclado con agitación posterior en principio para preparar la mezcla de laca. Según en cada caso las materias primas usadas puede usarse por ejemplo un disolvente para mezclar a velocidades de agitación superiores (por ejemplo a 2000 rpm. En un gran número de casos de aplicación será suficiente una agitación sencilla por ejemplo con una varilla para el mezclado. Independientemente del procedimiento de preparación seleccionado, los sistemas de poliuretano de 2 componentes acuosos según la invención contienen los componentes individuales descritos anteriormente (a) a (d), en los que las cantidades de (a) + (b) pueden ascender a de 20 a 99,9999 partes en peso, de (c) de 0,0001 a 5 partes en peso y la cantidad de (d) de 0 a 75 partes en peso con la condición de que la suma de las partes en peso de los componentes individuales (a) a (d) asciende a 100 partes en peso.

15 Los agentes de revestimiento acuosos así obtenidos son adecuados para todos los sectores de aplicación en los que se usan sistemas acuosos de pintura y revestimiento con altos requerimientos del nivel de propiedades de las películas, por ejemplo revestimiento de superficies minerales de materiales de construcción, lacado y sellado de madera y materiales a base de madera, revestimiento de superficies metálicas (revestimiento metálico), revestimiento y lacado de pavimentos que contienen asfalto o betún, lacado y sellado de diversas superficies sintéticas (revestimiento sintético) así como lacas de brillo intenso y lacas de cubrición de brillo intenso.

Los agentes de revestimiento acuosos, que contienen las dispersiones de aglutinante, se usan para preparar imprimaciones, cargas, lacas de cubrición pigmentadas y lacas transparentes, así como lacas de una sola capa, que pueden usarse en la aplicación individual y en serie, por ejemplo en el ámbito del lacado industrial, primer lacado y de reparación de automóviles.

25 Usos preferidos de los revestimientos acuosos según la invención, que contienen los catalizadores (c), de manera especialmente preferente las sales de metal alcalino de los molibdatos, preferentemente en combinación con poliisocianatos, es el revestimiento o lacado de superficies metálicas o plásticas o de suelos a las temperaturas de procesamiento habituales, preferentemente a temperatura ambiente hasta 140 °C. Estos revestimientos presentan con muy buena óptica de película un secado rápido así como una obtención rápida de las propiedades finales de las películas, con simultáneamente alto nivel de resistencia frente a disolventes y productos químicos.

30 La preparación del revestimiento puede realizarse según los más diversos procedimientos de pulverización tales como por ejemplo procedimiento de pulverización con aire comprimido, HVLP, sin aire, con mezcla de aire o electrostática. Las lacas y los agentes de revestimiento, que contienen los catalizadores según la invención, pueden aplicarse sin embargo también según otros procedimientos, por ejemplo mediante pintura, aplicación con rodillos o aplicación con rasquetas.

35 Tal como pudo mostrarse (véase ejemplos tabla 1) pueden ajustarse, con la ayuda de los catalizadores según la invención, las propiedades finales de las lacas o los revestimientos sometidos a ensayo de manera claramente más rápida que en el caso no catalizado. La aceleración del endurecimiento no se refiere sólo a las lacas transparentes sino también lacas de cubrición (pigmentadas), cargas acuosas, imprimaciones así como otros revestimientos tales como por ejemplo revestimientos de suelos altamente cargados. Éstos últimos se exponen en la tabla 2. También en el caso de una pigmentación de la laca de cubrición resulta aún una clara aceleración del endurecimiento de la laca.

A continuación se demostrará con ejemplos la actividad de los catalizadores descritos.

### Ejemplos

45 En el contexto de los ensayos de la actividad de los catalizadores para sistemas acuosos de laca de poliuretano de 2 componentes se determinó el desarrollo de la dureza (dureza con péndulo) de las películas de laca según la norma König/DIN 53157 dependiendo del tiempo de endurecimiento. Además se sometió a ensayo la resistencia frente a productos químicos/disolventes de las películas de laca y su brillo. Los ejemplos muestran claramente la aceleración del endurecimiento mediante aumento de la dureza con péndulo de las películas de laca.

Componente de poliisocianato (a) usado:

50 (a1) Bayhydur® VP LS 2319, trímero de diisocianato de hexametileno que está hidrofílicado mediante un resto de poliéter, contenido de NCO del 18,0 +/- 0,5 % en peso, viscosidad a 23 °C de aproximadamente 4.500 mPas, Bayer AG, Leverkusen. La preparación se realiza tal como se describe en el documento EP-A 0 959 087.

55 (a2) Desmodur® XP 2410, poliisocianato no hidrofílicado a base de un trímero de diisocianato de hexametileno, contenido de NCO del 23 % en peso, viscosidad a temperatura ambiente de aproximadamente 700 mPas, Bayer AG, Leverkusen. La preparación se realiza tal como se describe en el documento DE-A 19 611 849

(por ejemplo, ejemplos 4 y 5) y el documento DE-A 19 824 485 (por ejemplo, ejemplo 3).

(a3) Bayhydur<sup>®</sup> XP 2451 (producto de tri y dimerización de diisocianato de hexametileno hidrofílico, Bayer AG, Leverkusen). Viscosidad: 1400 mPas, contenido de NCO del 18,8 % en peso.

Componente de polioliol (b) usado:

5 (b1) Bayhydrol<sup>®</sup> VP LS 2235-1, contenido de OH de la resina sólida: el 3,3 % en peso, poliacrilato-polioliol, Bayer AG, Leverkusen. El polioliol está disperso en agua y presenta grupos carboxilo para la hidrofiliación.

(b2) PUR-PAC-polioliol. Aglutinante híbrido de poliuretano (la dispersión de PUR-PAC se obtiene a partir de una dispersión de poliuretano (hidrofilada con ácido hidroxicarboxílico, tras la adición de un diisocianato con la formación de un prepolímero, dispersión posterior en agua y alargamiento de la cadena mediante la adición de una diamina) mediante la polimerización de un acrilato en la dispersión PUR). Producto de laboratorio RSC 1392, Bayer AG, Leverkusen. Instrucciones de preparación: se calientan 99,2 g de un poliéster, producido a partir de 47 partes de anhídrido del ácido hexahidroftálico y 53 partes de 1,6-hexanodiol, con un índice de OH de 53 y un índice de acidez inferior a 3 junto con 9,6 g de 1,4-butanodiol y 0,2 g de octoato de estaño (II) hasta 80 °C y se mantienen a esta temperatura hasta que esté presente una solución homogénea. A continuación se añaden 31,2 g de Desmodur<sup>®</sup> W (Bayer AG, Leverkusen, DE) en el plazo de 2 minutos con agitación, se calienta la mezcla de reacción hasta 140 °C y se agita durante 2 h a 140 °C. Se disuelve el prepolímero mediante la adición de 46,7 g de propilenglicol-n-butiléter y se agita durante otros 10 minutos. En el plazo de 2 h se dosifica una solución de 105,2 g de acrilato de hidroxipropilo, 41,2 g de estireno y 16,8 g de acrilato de 2-etilhexilo. De manera paralela a esto se gotea en el plazo de 3,5 h una solución de 24,0 g de peróxido de di-terc-butilo y 24,0 g de propilenglicol-n-butiléter. Tras finalizar la entrada de la solución 1 se dosifica directamente en el plazo de 1 h una mezcla de 38,8 g de metacrilato de hidroxipropilo, 19,6 g de acrilato de n-butilo, 8,6 g de estireno y 5,0 g de ácido acrílico.

Después de la adición de la solución 2 se agita la mezcla de reacción durante aún otras 2 h a 140 °C, a continuación se enfría hasta 100 °C, se mezcla con 6,5 g de dimetiletanolamina y se homogeneiza durante 10 min.. Mediante la adición de 529,3 g de agua en el plazo de 5 minutos se realiza la dispersión. Se obtiene una dispersión al 39,3 % en peso con un contenido de OH del 4,5 % en peso con respecto a la resina sólida, cuyas partículas presentan un tamaño de partícula promedio de 173,3 nm. La resina híbrida tiene un peso molecular promedio  $M_w$  de 21382 g/mol.

(b3) Poliéster-polioliol hidrofílico. Se trata del producto de laboratorio WPC 19004, Bayer AG, Leverkusen.

Preparación de un poliéster-polioliol que puede diluirse con agua: se pesan 334 g de neopentilglicol, 638 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 733 g de anhídrido de ácido trimelítico y 432 g de  $\epsilon$ -caprolactama juntos en un reactor que está equipado con agitador, calefacción, control automático de la temperatura, introducción de nitrógeno, columna, separador de agua y recipiente y se calientan con agitación y conducción de nitrógeno hasta 230 °C, de modo que la temperatura de la cabeza de la columna no supere 103 °C. A este respecto se separa el agua de reacción. Se condensa hasta obtener un índice de acidez de  $\leq 5$  mg de KOH/g. Entonces se enfría hasta 150 °C y se añaden 870 g de neopentilglicol, 827 g de trimetilolpropano y 1874 g de anhídrido del ácido ftálico. A continuación se calienta con agitación y conducción de nitrógeno hasta 220 °C, de modo que la temperatura de la cabeza en la columna no supere 103 °C. A este respecto se separa el agua de reacción adicional. Tras finalizar la destilación se sustituye el separador de agua por un puente de destilación y se agita a 220 °C tanto tiempo hasta que la temperatura de la cabeza de la columna disminuya por debajo de 90 °C. Se retira la columna y se condensa con flujo de nitrógeno elevado hasta obtener un índice de acidez de  $\leq 5$  mg de KOH/g. A continuación se enfría hasta 140 °C, se añaden 418 g de anhídrido del ácido trimelítico y se agitan a 170 °C tanto tiempo hasta que se alcanza un índice de acidez de aproximadamente 35 mg de KOH/g. Hasta obtener este momento de la preparación del poliéster se extrajeron mediante toma de muestras y extracciones adicionales en total aproximadamente 1770 g de resina de poliéster. A continuación se enfría hasta 130 °C, se añaden 210 g de dipropilenglicoldimetiléter y se disolvieron durante 1 hora a 100 °C. Entonces, esta solución producida se agitó en una mezcla calentada hasta 50 °C de 134 g de N,N-dimetiletanolamina y 3174 g de agua desionizada en el plazo de 1 hora a 50 °C. El producto resultante se ajustó con agua adicional hasta un contenido de sólidos de aproximadamente el 47 % en peso. Se produjo una dispersión opaca, con brillo azulado con un contenido de sólidos del 46,7 % en peso de poliéster-polioliol (medido como porcentaje no volátil en una muestra en una estufa de ventilación forzada durante 60 min. a 125 °C), un índice de acidez de 16,3 mg de KOH/g (con respecto a la forma suministrada), un índice de OH de 116 mg de KOH/g (con respecto a la resina sólida) y una viscosidad de 2306 mPa.s a 23 °C. La dispersión contiene aproximadamente un 2,4 % en peso de dipropilenglicoldimetiléter, aproximadamente un 1,7 % en peso de N,N-dimetiletanol-amina y aproximadamente un 49,2 % en peso de agua. El producto puede diluirse adicionalmente con agua y es adecuado para su uso en lacas al agua de poliuretano de dos componentes.

55 (b4) Bayhydrol<sup>®</sup> XP 2457 (poliacrilato-polioliol aniónico, dispersable en agua, Bayer AG, Leverkusen): viscosidad: 20-200 mPas, contenido de OH del 0,8 % en peso.

Componente de catalizador (c) usado

Los catalizadores (c) se obtuvieron de las empresas Aldrich y ABCR y se usaron sin modificación adicional en una

solución acuosa al 10 %.

Las partes o los datos en porcentaje mencionados en caso de las materias primas usadas se entienden como partes en peso o % en peso.

**Ejemplo 1**

- 5 Influencia de diversas sales de molibdato sobre el comportamiento de endurecimiento de una laca transparente acuosa de 2K-PUR; ejemplo comparativo 1a, ejemplos 1b-1h según la invención.

**Tabla 1:** Formulación de una laca transparente acuosa de 2K-PUR

<b>Componente 1</b>	<b>Partes en peso</b>
Componente de polioliol (b1): Bayhydrol® VP LS 2235	400,0
Surfynol® 104 <sup>1</sup>	9,1
Borchigel® PW 25 <sup>2</sup>	1,2
Baysilone® VP AI 3468 <sup>3</sup>	7,6
Todo el comp. 1	417,9
<b>Componente 2</b>	
Componente de poliisocianato (a1): Bayhydur® VP LS 2319 (al 80 % en peso en acetato de metoxibutilo)	152,9
todo el comp.1 + comp.2	570,8
MV comp.1 + comp.2	100:36,6
H <sub>2</sub> O 25 s., según norma DIN 4 en 100,0 g	45,6
MV = proporción en masa 1) Air Products N.L., aditivo para mejorar el desarrollo, la humectabilidad de fondo, la desespumación; 2) Borchers GmbH, Monheim, espesante de PUR, 3) Borchers GmbH, Monheim, aditivo de deslizamiento	

- 10 Los catalizadores (c) se obtuvieron de las empresas Aldrich y ABCR y se usaron sin modificación adicional en una solución acuosa al 10 %. Todos los componentes de la laca matriz (componente 1) se mezclaron entre sí y se desgasificaron. A continuación se mezclaron los componentes de laca (componente 1 y 2) por medio de un disolvente a 2000 r/min. durante 2 minutos. El catalizador se añadió antes de la aplicación a la mezcla de laca acabada y entonces se incorporó mecánicamente tal como se describió anteriormente. La película de laca se aplicó con rasqueta sobre una placa de vidrio con una rasqueta.
- 15 Tras el endurecimiento se determina la dureza con péndulo del sistema de laca (amortiguación de una péndulo mediante la superficie de laca; cuanto más alto es el valor, mejor y más endurecida está la película de laca).

**Tabla 2:** Resultados del ensayo para acelerar el endurecimiento de una laca transparente acuosa de 2K-PUR mediante la adición de catalizadores.

	Comparación	Ejemplos según la invención								
	1a	1b	1c	1d	1d	1e	1f	1g	1h	1i
	sin catalizador	MoAcAc	LiM	NaM	KM	RbM	CsM	TMAMM	NaW	KTe
Dureza con péndulo en s. tras endurecimiento a 30 min./60 °C seguido de:										
2 h TA	28	65	70	66	66	62	65	66	36	49
1 d TA	99	95	88	77	89	90	99	95	95	95
d = día, TA = temperatura ambiente LiM = molibdato de litio, NaM = molibdato de sodio, KM = molibdato de potasio, RbM = molibdato de rubidio, CsM = molibdato de cesio, TMAMM = molibdato de tetrametilamonio, MoAcAc = acetilacetato de molibdenilo, NaW = wolframato de sodio, KTe = telurito de potasio $K_2TeO_3$ . Se usó una cantidad de catalizador de 92 ppm de catalizador en el cuerpo sólido total										

- 5 Se observa en este ejemplo la aceleración del endurecimiento de la película de laca (aumento de la dureza con péndulo). La dureza con péndulo alcanza en el caso catalizado tras dos horas ya casi el nivel final que en el caso no catalizado no se logra hasta después de un día.

**Ejemplo 2:**

Preparación de una laca transparente, catalizador ortovanadato de sodio  $Na_3VO_4$

Condiciones de aplicación: 24 °C/51 % de humedad relativa. Se secó durante 30 minutos a 60 °C.

Catalizador	Comparación	Ejemplos según la invención									
		Ortovanadato de sodio Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>									
Cantidad de uso (ppm)	Sin	30	40	50	60	70	80	90	100		
Componente de polioli (b1) VP LS 2235	-	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000
Surfynol® 104 BC	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Baysilone® VP AI 3468, al 10 %	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68
Borchigel® PW 25	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Solución de cat.	-	0,0241	0,0357	0,045	0,051	0,0443	0,0633	0,073	0,0614		
Laca matriz		110,8	123,1	124,5	117,5	87,5	109,3	109,5	84,8		
Componente 1	85,5	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	84,9		
Componente de poliisocianato (a1) Bayhydur® VP LS 2319, al 80 %	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,1		
Agua	32,5	37,1	32,7	39,6	34,9	34,8	32,5	33,5	32,8		
Az [s], 4 mm según norma DIN 53211/valor de pH	25/8,0	22/8,0	25/3,0	27/8,0	24/8,0	23/8,0	23/8,0	24/7,9	25/8,0		
tras 1h	27/7,7	20/7,6	25/7,5	27/7,5	23/7,6	22/7,6	26/7,6	26/7,7	24/7,7		
tras 2h	29/7,4	22/7,4	29/7,4	33/7,3	26/7,4	24/7,4	31/7,4	31/7,3	28/7,4		
tras 3h	37/7,2	26/7,2	34/7,2	39/7,2	32/7,2	31/7,2	38/7,2	39/7,2	34/7,2		
T1	2,5	2	2	2	2	2	2	2	2		
T3	>5	>5	>5	>5	>5	>5	>5	>5	>5		
<b>Pruebas tras 30 min. a 60 °C</b>											
Secado	2	1	1	1	1	1	1	0	0		
Dureza con péndulo tras 2 h (24 °/44 %)	19	32	33	38	42	42	42	42	43		
tras 1d (25 °/41 %)	91	75	91	93	90	86	99	106	94		

	Comparación	Ejemplos según la invención								
Catalizador	Sin	Ortovanadato de sodio Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>								
Resistencia al agua (1h)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
tras 2h										3

**Ejemplo 3**

Preparación de una laca transparente, catalizador molibdato de rubidio  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ ; condiciones de aplicación 24 °C/47 % humedad.

Se secó durante 30 minutos a 60 °C. Composición de laca:

Catalizador	Comparación	Ejemplos según la invención												
		Molibdato rubidio Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>												
		30	40	50	60	70	80	90	100					
Cantidad de uso (ppm)	Sin													
Componente de polioli (b1) VP LS 2235	-	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000
Surfynol <sup>®</sup> 104 BC	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Baysilone <sup>®</sup> VP AI 3468, al 10 %	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68
Borchigel <sup>®</sup> PW 25	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Solución de cat.	-	0,0278	0,272	0,0375	0,0385	0,0528	0,0564	0,0709	0,0657					
Laca matriz		127,8	93,8	103,8	88,7	104,3	97,4	108,8	90,7					
Componente 1	85,5	85,6	35,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6					
Componente de polisocianato (a1) Bayhydur <sup>®</sup> VP LS 2319, al 80 %	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4					
Agua	31,8	32,1	34,8	32,4	32,6	32,2	33,0	32,5	32,5					
Az*, 4 mm/valor de pH	25/8,0	25/8,0	23/8,0	25/8,0	25/8,0	24/8,0	24/8,0	25/8,0	24/8,0					
tras 1 h	26/7,6	26/7,6	22/7,6	25/7,5	26/7,6	24/7,7	23/7,7	25/7,6	24/7,6					
tras 2h	29/7,4	29/7,5	26/7,3	30/7,3	29/7,4	28/7,4	27/7,5	29/7,5	27/7,5					
tras 3 h	36/7,2	36/7,2	31/7,1	37/7,2	35/7,2	34/7,3	32/7,3	36/7,2	33/7,2					
T 1	2,5	2	2	2	2	2	2	2	2					
T3	>7	>7	>7	>7	5	>7	7	7	5					
<b>Pruebas tras 30 min. a 60 °C</b>														
Secado	2	1	1	1	1	0	0	0	0					
Dureza con péndulo	16	33	45	45	49	58	67	67	62					
tras 2 h (27 °/35 %)														
tras 4 d (24 °/41 %)	130	120	134	125	118	116	137	137	121					
Resistencia al agua (1h)	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
tras 2h														

	Comparación	Ejemplos según la invención
Catalizador	Sin	Molibdato rubidio $Rb_2MoO_4$
*) Az: tiempo de derrame [s], según norma DIN 53211		

Los ejemplos 3 y 4 muestran con los catalizadores ortovanadato de sodio y molibdato de rubidio un claro aumento de la dureza con péndulo de la laca, sin que se alterara el tiempo de trabajo. Una serie de concentraciones de catalizador es posible y conduce a buenos resultados.

**Ejemplo 4**

- 5 Influencia de molibdato de litio sobre las propiedades de laca seleccionadas en una laca blanca acuosa de 2K-PUR. Composición de la laca:

	Comparación	Ejemplos según la invención		
<b>Componente 1</b>				
Componente de polioli (b1) Bayhydrol® VP LS 2235 <sup>1</sup>	700,0	700,0	700,0	700,0
Surfynol® 104 BC <sup>1</sup>	15,9	15,9	15,9	15,9
Borchigel® PW 25 <sup>2</sup>	2,1	2,1	2,1	2,1
Baysilone® VP AI 3468 <sup>3</sup>	13,2	13,2	13,2	13,2
Surfynol® SN 95 <sup>4</sup>	101,6	101,6	101,6	101,6
Tronox® R-KB 4 <sup>5</sup>	423,2	423,2	423,2	423,2
Agua para mezclar	-	-	-	-
Todo el material molido	1256,0	1256,0	1256,0	1256,0

Se añadió el catalizador (c) tras el procedimiento de molido

Molibdato de litio, (ppm)	-	50 ppm	100 ppm	500 ppm
	-	0,5291	1,0582	5,2909
Todo el comp. 1	1256,0	1256,5	1257,1	1261,3
Componente 2				
Componente de poliisocianato (a1) Bayhydur® VP LS 2319 (al 80 % en acetato de metoxibutilo)	267,5	267,5	267,5	267,5
Todo el comp. 1 + comp. 2	1523,5	1524,0	1524,6	1528,8
MV de comp.1: comp. 2	100:21,3	100:21,3	100:21,3	100:21,3
H <sub>2</sub> O 25 s. norma DIN 4 hasta 100,0 g	32,3	32,3	32,3	32,3
1) Air Products N.L., aditivo para mejorar el desarrollo, la humectabilidad de fondo, la desespumación; 2) Borchers GmbH, Monheim, espesante de PUR, 3) Bayer AG, Leverkusen; agente nivelador, 4) Air Products N.L., 5) Kronos International INC, Leverkusen, pigmento.				

- 10 Todas las partes del componente 1 se mezclan durante 10 min. a aproximadamente 2000 r/min. y a continuación se añade en porciones el Tronox® R-KB 4 y se dispersa previamente a aproximadamente 2000 r/min. durante 10 min.. A continuación se muele el componente 1 en un molino de perlas durante 60 min. a aproximadamente 40 °C y finalmente se deja ventilar durante 1 día. El catalizador se añadió antes de la aplicación habitualmente en forma de una solución aproximadamente al 10 % a la mezcla de laca acabada y entonces se incorporó mecánicamente. La
- 15 mezcla de laca se aplicó mediante rasqueta.

**Tabla 4:** Resultados

	Comparación	Ejemplos según la invención		
		Sin cat.	50 ppm	100 ppm
Variación del catalizador	Sin cat.			
Viscosidad / valor de pH				
Inmediatamente	20/8,2	20/8,1	20/8,0	19/8,0
1h	20/7,9	20/7,8	20/7,8	19/7,7
2h	24/7,6	23/7,5	24/7,6	23/7,5
3h	29/7,0	28/7,1	28/7,1	27/7,1
Brillo (20°)	81	81	80	79
Secado T1/T3	1,5/>6	1,5/>6	1,5>6	1,5/6
Dureza con péndulo				
Inmediatamente	16	16	24	77
1d TA	66	66	84	97
3d TA	116	113	113	94
7d TA	123	132	136	109
Resistencia a productos químicos (0 = buena, 5 = mala)				
Agua (60') 30' 60 °C				
Inmediatamente	4	4	4	2
1d TA	3-4	3-4	1	1
3d TA	1	1	0	0
7d TA	0	0	0	0
Gasolina súper (5') 30' 60 °C				
Inmediatamente	5	5	5	4
1d TA	4	4	4	2
3d TA	2	2	2	2
7d TA	1	1	1	1
MPA (5') 30' 60 °C				
Inmediatamente	5	5	5	4
1d TA	4	4	4	2
3d TA	2	2	2	2
7d TA	1	1	1	1
Xileno (5') 30' 60 °C				
Inmediatamente	5	5	5	4
1d TA	4	4	4	3
3d TA	2	2	2	2
7d TA	1	1	1	1

El ejemplo demuestra la mejora de la resistencia a los disolventes mediante el uso del catalizador.

**Ejemplo 5**

Ejemplo de la influencia de molibdato de litio sobre las propiedades de laca seleccionadas en una laca blanca al agua de 2K-PUR con la variación de los componentes de polioli. Composición de la laca:

<b>Componente 1</b>		
Componente de polioli (b2) PUR/PAC-polioli	223,3	
Componente de polioli (b3) PES-polioli		324,2
Molibdato de litio	0,3476 (100 ppm)	0,2418 (40 ppm)
Suenolo® 104 <sup>1</sup>	5,2	9,1
Borchigel® PW 25 <sup>2</sup>	0,7	1,2
Baysilone® VP Al 3468 <sup>3</sup>	4,3	7,6
Todo el comp.1	302,2	342,3
<b>Componente 2</b>		
Componente de poliisocianato (a1): Bayhydur® VP LS 2319 <sup>5</sup> (al 80 % en acetato de metoxibutilo)	104,5	161,9
Todo el comp.1 + comp.2	406,7	504,2
MV de comp.1 + comp.2	100:34,6	100:47,3
1) Air Products N.L., aditivo para mejorar el desarrollo, la humectabilidad de fondo, la desespumación;		
2) Borchers GmbH, Monheim, espesante de PUR,		
3) Borchers GmbH, Monheim, aditivo de deslizamiento,		
4) Trímero de diisocianato de hexametileno hidrofílico, Bayer AG, Leverkusen		

5

Se trata de ejemplos con los denominados poliuretano-poliacrilato-poliol (PUR-PAC) o poliéster-poliol (PES).

El modo de proceder para preparar la laca transparente se describe de manera idéntica al del ejemplo 1.

**Tabla 5:** Mejora de las propiedades de una laca transparente al agua de 2K-PUR mediante la adición de molibdato de litio para dar los distintos polioli

	<b>Comparación</b>	<b>Según la invención</b>	<b>Comparación</b>	<b>Según la invención</b>
<b>Variación del catalizador</b>	Sin	100 ppm	sin	40 ppm
tipo de aglutinante	PUR/PAC	PUR/PAC	PES	PES
Viscosidad / valor de pH				
Inmediatamente	20/7,7	18/7,6	24" / 7,1	24" / 7,0
1h	24/7,4	20/7,1	28" / 7,0	28" / 6,8
2h	29/7,2	29/6,9	30" / 6,9	39" / 6,8
3h	37/6,7	36/6,6	32" / 6,6	32" / 6,6
Brillo (20°)	85	79	82	88

ES 2 378 366 T3

(continuación)

	Comparación	Según la invención	Comparación	Según la invención
<b>Variación del catalizador</b>	Sin	100 ppm	sin	40 ppm
tipo de aglutinante	PUR/PAC	PUR/PAC	PES	PES
Turbidez (Haze)	-	-	62	62
Secado T1/T3	1,5/>6	1,5/6	3,0/>6	2,5/>6
Dureza con péndulo				
Inmediatamente	16	87	178	200
1d TA	24	145	207	210
3d TA	119	157	211	202
7d TA	181	169	213	209
Resistencia a productos químicos (0 = buena, 5 = mala)				
Agua (60') 30' 60 °C				
Inmediatamente	4	2	1	1
1d TA	1	1	1	1
3d TA	1	0	1	1
7d TA	0	0	0	1
Gasolina súper (5') 30' 60 °C				
Inmediatamente	5	4	2	2
1d TA	3	4	1	1
3d TA	3	2	1	1
7d TA	2	1	0	0
MPA (5') 30' 60 °C				
Inmediatamente	5	4	3	3
1d TA	5	4	2	2
3d TA	2	2	1	1
7d TA	1	1	0	0
Xileno (5') 30' 60 °C				
Inmediatamente	5	4	2	2
1d TA	5	4	1	1
3d TA	3	1	1	1
7d TA	1	1	0	0

También en este caso se obtiene mediante el uso del catalizador un rápido endurecimiento una resistencia a los productos químicos mejorada ya tras muy corto tiempo.

5 **Ejemplo 6**

El siguiente ejemplo explica la aceleración del endurecimiento de sistemas acuosos de poliuretano de 2

## ES 2 378 366 T3

componentes para revestimientos de suelo. En el ejemplo se reducen claramente los tiempos de endurecimiento de revestimientos, de modo que las propiedades finales se alcanzan ya tras 3 días en vez de tras 7 días. Tras un día, el sistema catalizado muestra una dureza con péndulo el doble de alta que el sistema sin catalizar.

<b>Componente 1:</b>	Partes en peso
Poliol (b4) Bayhydrol® XP 2457	59,54
Drewplus® T-4201 (aditivo de desaireación, Ashland Chemicals)	1,00
Hydropalat® 140 (aditivo nivelador, Cognis GmbH)	0,7
Ultralube® D-818 (cera, empresa Keim Additec)	4,75
Agua	26,71
Ceraflour® 920 (agente de mateado, empresa Byk Chemie)	4,4
DSX 1514 (al 8 % en agua) (aditivo reológico, Cognis GmbH)	2,4
Dietilenglicol	0,5
Suma	100,00

- 5 Las partes de la formulación del componente 1 se dispersan en disolvente durante aproximadamente 10-1 minutos a aproximadamente 5 m/s.

### Componente 2:

Bayhydur® XP 2451, sin diluir (poliisocianato a3)	9,71
Suma total	109,71

### Composición del sistema de laca:

Aglutinante	31,56
Agente de mateado	4,01
Agua	60,98
Aditivos	3,45
Suma	100,00
Proporción de mezcla de componentes 1 : 2 (partes en peso)	100 : 9,71

10

Los componentes 1 y 2 se mezclan homogéneamente antes del procesamiento. Para mezclar homogéneamente los componentes 1 y 2 se proporcionan 0,5 g de una solución al 1 % de molibdato de litio. Se aplica mediante rasqueta sobre una placa de acero con imprimación. Se compara con una mezcla a la que no se añadió ningún catalizador.

### Resultados:

Muestra:	Dureza con péndulo tras				(d = día)
	1d	3d	7d	14d	
Sistema de laca sin molibdato de Li	21s	56s	60s	75s	(comparación)
Sistema de laca con molibdato de Li	38s	65s	75s	74s	(según la invención)

15

Es especialmente obvio que el sistema de laca catalizado pueden pisarlo personas ya después un día, por ejemplo, el sistema no catalizado no.

## REIVINDICACIONES

1. Sistemas de revestimiento de dos componentes a base de poliuretano, **caracterizados porque** contienen esencialmente
- 5 (a) poliisocianatos, que dado el caso están hidrofílicos,  
 (b) compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos, dado el caso hidrofílicos, en agua y dado el caso en presencia de disolventes orgánicos o mezclas de disolventes,  
 (c) uno o varios compuestos de elementos, seleccionados del grupo vanadio, tántalo, molibdeno, wolframio y telurio en los que el respectivo elemento tiene un grado de oxidación de al menos +4,  
 (d) dado el caso otros aditivos y coadyuvantes,
- 10 en los que las cantidades de (a) + (b) ascienden a 20 a 99,9999 partes en peso, (c) de 0,0001 a 5 partes en peso y (d) de 0 a 75 partes en peso y la suma de las partes en peso asciende a 100.
2. Sistemas según la reivindicación 1, **caracterizados porque** como compuestos (c) se usan compuestos seleccionados del grupo constituido por ácido molibdénico, molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio, molibdato de tetrametilamonio, molibdato de tetraetilamonio,
- 15 acetilacetato de molibdenilo, tetrametilheptadionato de dióxido de molibdeno, wolframato de sodio, telurito de potasio  $K_2TeO_3$ , ortovanadato de litio, metavanadato de litio y sus modificaciones, ortovanadato de sodio, metavanadato de sodio así como heptamolibdato de amonio.
3. Sistemas según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizados porque** se trata de sistemas de laca.
4. Sistemas según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados porque** se trata de sistemas de laca acuosos.
- 20 5. Sistemas según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** se trata de sistemas de adhesivos.
6. Sistemas según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados porque** como poliisocianatos (a) se usan aquéllos con grupos isocianato unidos alifáticamente.
7. Sistemas según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados porque** como poliisocianatos (a) se usan poliisocianatos bloqueados con grupos isocianato unidos aromáticamente.
- 25 8. Sistemas según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados porque** como poliisocianatos (a) se usan aquéllos a base de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.
9. Sistemas según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados porque** los poliisocianatos (a) están modificados de manera hidrófila.
- 30 10. Sistemas según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizados porque** como compuesto (c) se usan sales del ácido molibdénico o productos de condensación del mismo.
11. Sistemas según las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizados porque** como compuesto (c) se usan molibdato de litio, sodio y/o potasio.
12. Sistemas según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizados porque** como compuesto (c) se usan sales del ácido vanádico o productos de condensación del mismo.
- 35 13. Sistemas según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizados porque** como compuesto (c) se usan vanadato de litio, sodio y/o potasio o los respectivos ortovanadatos.
14. Procedimiento para preparar sistemas según las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el componente (c) en la preparación de los componentes (a) o (b) se introduce en el respectivo componente.
- 40 15. Procedimiento para preparar sistemas según las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el componente (c) en la preparación del sistema listo para su uso se introduce en la mezcla.
16. Procedimiento para preparar sistemas según las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizados porque** el componente (c) se añade a uno o varios de los componentes restantes antes de la adición de agua o disolvente adicionales.
17. Uso de los sistemas según las reivindicaciones 1 a 13 para preparar lacas, pinturas y adhesivos.
18. Sustratos revestidos con sistemas según las reivindicaciones 1 a 13.