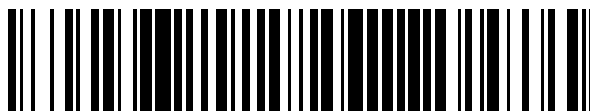


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 137**

51 Int. Cl.:

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2004** **E 04710862 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013** **EP 1599523**

54 Título: **Sistemas de revestimiento de poliuretano**

30 Prioridad:

26.02.2003 DE 10308104

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, DE**

72 Inventor/es:

**GÜRTLER, CHRISTOPH;
MAZANEK, JAN;
PETZOLDT, JOACHIM;
SCHMIDT, HEINZ y
NOWAK, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 421 137 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 revestimiento de poliuretano

La presente invención se refiere a nuevos sistemas de poliuretano de un componente, a su preparación y a su uso para la producción de barnices, pinturas y adhesivos.

- 5 Los sistemas de secado al horno de un componente (1C) basados en poliuretano son materias primas estables en almacenamiento a temperatura ambiente, que pueden endurecer con calor, para la producción de barnices, pinturas y adhesivos. Por norma general están compuestos de poliisocianatos bloqueados que durante el endurecimiento térmico reaccionan con políesteres que contienen grupos hidroxilo, poliácridatos, otros polímeros con funcionalidad hidroxilo o mezclas de distintos polímeros. Otra posibilidad de obtener materias primas para barnices de secado al
- 10 horno estables en almacenamiento a temperatura ambiente es el bloqueo parcial de los grupos isocianato de polímeros que contienen grupos tanto isocianato bloqueados como hidroxilo.

- Los compuestos más importantes que se usan para bloquear poliisocianatos o sistemas de secado al horno de un componente son ϵ -caprolactama, metil-etil-cetoxima (butanonoxima), aminas secundarias así como derivados de triazol y pirazol, tal como están descritos, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 576 952, EP-A 0 566 953, EP-A 0 159 117, US-A 4 482 721, WO 97/12924 o EP-A 0 744 423. También es posible un bloqueo con éster de ácido malónico. Sin embargo, en este tipo de bloqueo no se re-escinde el agente de bloqueo, sino que se realiza una reacción de transesterificación en el resto dietiléster de ácido malónico.
- 15

- Dependiendo del agente de bloqueo usado, durante la preparación de revestimientos a partir de los sistemas de secado al horno de PUR de un componente se usan temperaturas de 100-160 °C. No obstante, la selección del agente de bloqueo adecuado en el respectivo sistema no se realiza solo según la temperatura de secado al horno. También desempeñan un papel importante otros factores, tales como, por ejemplo, la tendencia al amarilleamiento, el olor o la estabilidad en almacenamiento de los sistemas. Ya que precisamente en los últimos tiempos se intenta mantener lo más reducida posible la temperatura de secado al horno de sistemas de barniz, se tiene que hallar respectivamente una solución intermedia con respecto a la composición de los barnices y las propiedades del revestimiento. A partir de esto se observa que existe una necesidad de nuevos sistemas de secado al horno que presenten propiedades óptimas en cuanto a la técnica de aplicación incluso a temperaturas de secado al horno reducidas.
- 20
- 25

- En el pasado ya se han llevado a cabo muchos intentos de reducir la temperatura de secado al horno de sistemas de un componente mediante el uso de catalizadores. De este modo, por ejemplo, en el documento EP-A 0 761 705 se reivindican compuestos orgánicos de bismuto para la catálisis de poliisocianatos parcial o completamente bloqueados. El documento US-A 5 859 165 describe productos de reacción de manganeso, cobalto, níquel, cobre, cinc, germanio, antimonio o bismuto o sus óxidos como catalizadores para poli(tio-)isocianatos bloqueados. En el documento EP-A 0 726 284 se describen, en general, sales de metal y/o complejos de metal para la catálisis de la reacción de poliisocianatos bloqueados con polioles, sin embargo, en los ejemplos se desvelan en concreto solo dilaurato y -acetato de dibutilestaño.
- 30
- 35

- Para reducir el uso de disolventes orgánicos y, con ello, reducir la emisión de estos disolventes al medio ambiente y para mejorar las condiciones de trabajo en la línea de barnizado gracias a una emisión reducida de disolventes, en los últimos años se desarrollaron sistemas de revestimiento de un componente que contienen como el principal constituyente de disolvente el disolvente agua. D. A. Wicks y Z. W. Wicks en Progress in Organic Coatings 2001, 41(1-3), 1-83 proporcionan una visión general de esta técnica. Esta técnica se está extendiendo cada vez más. La presencia del disolvente o del dispersante agua plantea otras exigencias al uso de catalizadores que en el caso de los denominados sistemas que contienen disolvente. De este modo, en los últimos con el uso de los catalizadores no se tiene que tener en cuenta que el catalizador usado sea estable a agua o hidrólisis. Los catalizadores habituales que se aplican en sistemas de un componente que contienen disolvente, por tanto, no se pueden usar regularmente en los denominados sistemas acuosos. Son representantes conocidos de tales catalizadores que disponen de una elevada eficacia (por tanto, una clara disminución de las temperaturas de secado al horno), por ejemplo, 2-etilhexanoato de bismuto o compuestos orgánicos de estaño IV, tales como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño (DBTL). Además, se han dado a conocer una serie de otros compuestos que se han descrito en el artículo anteriormente citado de Wicks y col. Asimismo es sabido que los carboxilatos de bismuto se hidrolizan en agua.
- 40
- 45

- Hasta ahora se han dado a conocer solo pocos catalizadores para la aceleración del endurecimiento de sistemas acuosos de un componente. En el documento WO 95/04093 se describen sistemas basados en organoestaño. En este caso se trata de catalizadores que se usan, particularmente, en sistemas para el barnizado electroforético por inmersión, en los que el endurecimiento se realiza, habitualmente, a altas temperaturas de aproximadamente 170 °C y más. En los ejemplos no se mencionan los agentes de bloqueo y poliisocianatos respectivamente usados. Sin embargo, no es deseable el uso de catalizadores de organoestaño debido a consideraciones ecológicas. La eficacia de estos y otros catalizadores en comparación con otros sistemas de catalizador se describe también en la siguiente solicitud.
- 50
- 55

En la memoria descriptiva del documento WO 00/47642, página 4, se mencionan ejemplos muy especiales de

catalizadores para aplicaciones de agua de un componente. De este modo se describen compuestos de organoestaño y plomo, cuyo uso, sin embargo, no es deseable en revestimientos desde el punto de vista ecológico.

Además, en el documento WO 00/47642 se encuentra una referencia a un catalizador para sistemas de un componente acuosos que se basa en la reacción de óxido de bismuto con un ácido carboxílico con una longitud de cadena de carbonos de C₁₁ a C₃₆. Ciertamente, en este sistema también tiene lugar una hidrólisis del catalizador, sin embargo, el catalizador debe formarse a las temperaturas de secado al horno relativamente altas de más de 165 °C a 180 °C de nuevo a partir de los constituyentes y disponer de una alta actividad catalítica. Sin embargo, el uso de este sistema de catalizador está acoplado a resinas o componentes de alcohol muy especiales.

La eficacia del sistema de catalizador descrito está descrita solo para resinas especiales, en este caso, hidrofilizadas catiónicamente, es decir, las que se obtienen mediante reacción, por ejemplo, de una resina epoxi que contiene bisfenol A con una amina. Dependiendo de la amina usada (primaria, secundaria, terciaria) y en presencia de un exceso de la resina epoxi y en presencia de agua y ácido de neutralización se puede producir también la formación de grupos de amonio cuaternario. De este modo, la resina básicamente contiene amina, lo que es inadecuado para el desarrollo de una carga para automóvil, que debe tener un bajo amarilleamiento y una buena resistencia a largo plazo.

Un sistema acuoso de PUR de un componente se podría preparar como alternativa a la hidrofilización catiónica mediante la adición de sustancias tensioactivas o emulsionantes. Para un sistema de barniz de este tipo no está descrito el sistema de catalizador presentado allí.

Además, es posible una hidrofilización con, por ejemplo, hidrofilizaciones aniónicas (por ejemplo, mediante ácidos carboxílicos) o hidrofilizaciones no iónicas, tales como, por ejemplo, mediante poliéter (incluido en la resina y no como en los emulsionantes como constituyente individual) para la preparación de un sistema acuoso de un componente. Para un sistema de barniz de este tipo, sin embargo, tampoco se ha descrito el sistema de catalizador presentado allí.

Debido a las diferentes posibilidades de hidrofilización de sistemas de un componente (catiónica, mediante emulsionantes, mediante hidrofilización aniónica o no iónica), no se sugiere el uso y la eficacia del sistema de catalizador descrito en el documento WO 00/47642 en sistemas diferentes de los hidrofilizados catiónicamente. De este modo, la hidrofilización catiónica puede actuar, por ejemplo, a través de sales de amonio como ligando para la estabilización. Este efecto estabilizador se omite en los sistemas de un componente que no están hidrofilizados catiónicamente.

Además, en la publicación que se ha mencionado anteriormente se describen solo isocianatos bloqueados con alcohol. Un agente de bloqueo típico para el bloqueo del isocianato (polimérico) descrito allí exclusivamente MDI (metilfenildisocianato) es el butoxietoxietanol (butil carbitol). Además también se mencionan 2-etoxi-etanol y 2-metoxietanol. La escisión de este agente de bloqueo (en realidad, se trata de una escisión de uretano) requiere temperaturas altas, se seca al horno a temperaturas de 165-180 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 20 minutos.

Para el uso pretendido como agente de revestimiento para automóviles es deseable encontrar catalizadores que posibiliten el endurecimiento de un sistema de un componente a temperaturas de, como máximo, 140 °C, preferentemente a temperatura incluso menor.

Por tanto, actualmente no es conocido ningún catalizador cuyo uso en sistemas acuosos a base de una gran diversidad de agentes de bloqueo, (poli-)isocianatos bloqueados y procedimientos de hidrofilización posibilitaría reducir, hasta el grado deseado, las temperaturas de secado al horno.

Por tanto, existía el objetivo de encontrar un catalizador que se pudiese usar de forma general, que fuese eficaz a bajas temperaturas de secado al horno y que actuase con múltiples agentes de bloqueo y resinas y agentes de hidrofilización. Al mismo tiempo, deberían tenerse en cuenta puntos de vista ecológicos.

Este objetivo se resolvió al facilitarse los catalizadores de acuerdo con la invención a base de determinados compuestos de molibdeno y/o wolframio.

El uso de compuestos de molibdeno y/o wolframio para la catálisis de poliisocianatos bloqueados o sistemas de secado al horno de un componente hasta ahora no era conocido. Para el uso como catalizador se consideran, particularmente, los compuestos de molibdeno y/o wolframio en sus mayores estados de oxidación. Se usaron compuestos de molibdeno, por ejemplo, con el número de oxidación + 6 (por ejemplo, molibdato de litio y sodio; véase también el documento US-A 2 916 464, para la preparación de espumas de poliuretano o también en Saunders/Frisch: High Polymers, Vol. XVI (1962), pág. 169) para la catálisis de las reacciones de isocianatos no bloqueados con alcoholes. La aceleración de la reacción de isocianatos bloqueados, por ejemplo, con polioles en presencia de compuestos de molibdeno, por lo tanto, no se sugiere por el estado de la técnica.

Se encontró que mediante el uso de los catalizadores de acuerdo con la invención en sistemas de un componente basados en isocianatos bloqueados se puede reducir aproximadamente 20 °C la temperatura de secado al horno,

dependiendo del agente de bloqueo usado. Con ello se pueden conseguir bajas temperaturas de secado al horno de, aproximadamente, 130 °C. Los catalizadores de acuerdo con la invención, sin embargo, son suficientemente activos ya a una baja temperatura, por ejemplo, de 120 °C, tal como se muestra en los siguientes ejemplos.

El objeto de la presente invención son sistemas de secado al horno de un componente basados en poliuretano, caracterizados porque contienen uno o varios compuestos orgánicos y/o inorgánicos de molibdeno y/o wolframio en los que el molibdeno y/o wolframio tienen un número de oxidación de al menos + 4, seleccionados del grupo compuesto por molibdato de amonio, molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio, paramolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bis-acetilacetato de molibdenilo $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$, tetrametilheptadionato de dióxido de molibdeno $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$, alcoholatos de molibdeno de 1,2-, 1,3- o 1,4-dioles tales como etilenglicol, propilenglicol o 1,4-butanodiol, ácido molíbdico, molibdato de tetraetilamonio, wolframato de sodio, molibdato de magnesio, molibdato de calcio, ácido wolfrámico, wolframato de litio y ácido fosfowolfrámico.

Preferentemente, estos sistemas de un componente están caracterizados porque contienen

- (a) poliisocianatos bloqueados,
- (b) polímeros con grupos reactivos frente a poliisocianatos,
- (c) uno o varios compuestos orgánicos y/o inorgánicos de molibdeno y/o wolframio, en los que el molibdeno y/o wolframio tiene un número de oxidación de al menos + 4, seleccionados entre el grupo compuesto por molibdato de amonio, molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio, paramolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bis-acetilacetato de molibdenilo $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$, tetrametilheptadionato de dióxido de molibdeno $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$, alcoholatos de molibdeno de 1,2-, 1,3- o 1,4-dioles tales como etilenglicol, propilenglicol o 1,4-butanodiol, ácido molíbdico, molibdato de tetraetilamonio, wolframato de sodio, molibdato de magnesio, molibdato de calcio, ácido wolfrámico, wolframato de litio y ácido fosfowolfrámico,
- (d) agua y/o disolventes o mezclas de disolventes orgánicos y
- (e) dado el caso, otros aditivos y coadyuvantes,

siendo las cantidades de (a) + (b) de 20 a 89,9 partes en peso, (c) de 0,01 a 5 partes en peso, (d) de 10 a 70 partes en peso y (e) de 0 a 10 partes en peso y siendo la suma de las partes en peso de los componentes (a) a (e) 100.

También son objeto de la invención procedimientos para la preparación de los sistemas de secado al horno de un componente de la composición general (a) a (e).

Otro objeto de la invención es el uso de los sistemas de secado al horno de un componente de acuerdo con la invención para la producción de barnices, pinturas y otros sistemas de secado al horno, tales como adhesivos o elastómeros y los revestimientos producidos a partir de los mismos.

Los sistemas de secado al horno de un componente de acuerdo con la invención contienen, como componente reticulante, poliisocianatos bloqueados (a) como se pueden obtener, de forma en sí conocida, mediante reacción de poliisocianatos A) orgánicos discrecionales con agentes de bloqueo B) discrecionales y, dado el caso, otros componentes de síntesis C). Los poliisocianatos A) adecuados para la preparación de los poliisocianatos bloqueados (a) son poliisocianatos orgánicos discrecionales, que son conocidos de los sistemas clásicos de poliuretano para la reticulación de compuestos con hidrógeno activo, es decir, poliisocianatos alifáticos incluyendo los cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos con, al menos, dos grupos isocianato y mezclas de los mismos. Son ejemplo típicos de poliisocianatos A) adecuados los isocianatos alifáticos, tales como di- o triisocianatos, por ejemplo, butandiisocianato (BDI), pentandiisocianato, hexandiisocianato (HDI), 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato (triisocianatononano, TIN) o sistemas cíclicos, tales como 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (Desmodur® W, Bayer AG, Leverkusen), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (IPDI) así como ω, ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H_6XDI). Son ejemplos de poliisocianatos aromáticos 1,5-naftalendiisocianato, difenilmetanodiisocianato (MDI) o MDI en bruto, diisocianatometilbenceno (TDI), particularmente el isómero 2,4 y 2,6 y mezclas técnicas de los dos isómeros así como 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI). También son bastante adecuados los poliisocianatos que se pueden obtener mediante reacción de los di- o triisocianatos consigo mismo a través de grupos isocianato, tales como uretdionas o compuestos carbodiimida o tales como isocianuratos o iminooxadiazindionas que se forman mediante reacción de tres grupos isocianato.

Como poliisocianatos también son adecuados poliisocianatos oligoméricos con elementos estructurales de biuret, alofanato y acilurea, así como mezclas discrecionales de los poliisocianatos mencionados. También se pueden usar mezclas de poliisocianatos con las unidades estructurales mencionadas o mezclas de los poliisocianatos modificados con los isocianatos monoméricos. Los poliisocianatos modificados de este modo también pueden estar pre-polymerizados de forma proporcional con otros grupos reactivos frente a isocianatos. Se prefieren desde luego los poliisocianatos modificados de forma proporcional. También son adecuados los prepolímeros de poliisocianato que presentan, como promedio, más de un grupo isocianato por molécula. Se obtienen mediante reacción previa de un exceso molar, por ejemplo, de uno de los di-, tri- o poliisocianatos mencionados anteriormente y poliisocianatos modificados con un material orgánico que presenta, al menos, dos átomos de hidrógeno activos por molécula, por

ejemplo, en forma de grupos hidroxilo. Pueden estar prepolimerizados de forma proporcional de manera similar a lo que se describe en la siguiente sección.

Además son adecuados poliisocianatos de bajo peso molecular que contienen grupos uretano, tales como los que se pueden obtener mediante reacción de diisocianatos usados en exceso, preferentemente IPDI o TDI, con alcoholes polihidroxílicos sencillos del intervalo de peso molecular 62-300, particularmente con trimetilolpropano o glicerina.

Además son poliisocianatos A) adecuados los prepolímeros conocidos que presentan grupos isocianato terminales, tales como son obtenibles, particularmente, mediante reacción de los poliisocianatos sencillos que se han mencionado anteriormente, sobre todo diisocianatos con cantidades en defecto de compuestos orgánicos con al menos dos grupos funcionales reactivos frente a isocianatos. En estos prepolímeros conocidos, la proporción de grupos isocianato a átomos de hidrógeno reactivos frente a NCO se corresponde con 1,05 : 1 a 10 : 1, preferentemente con 1,1 : 1 a 3 : 1, procediendo los átomos de hidrógeno, preferentemente, de grupos hidroxilo. El tipo y las proporciones de cantidades de los materiales de partida usados durante la preparación de prepolímeros de NCO, por lo demás, preferentemente se seleccionan de tal manera que los prepolímeros de NCO presentan, preferentemente, una funcionalidad de NCO media de 2 a 3 y un promedio en número de la masa molar de 500-10000, preferentemente 800-4000.

Son poliisocianatos A) preferentes los que contienen una estructura de uretdiona, isocianurato, iminooxadiazindiona, acilurea, uretano, biuret o alofanato prefiriéndose los poliisocianatos basados en 1,6-hexametilendiisocianato, 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (IPDI), ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetil-ciclohexano (H_6XDI) así como 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (Desmodur® W, Bayer AG, Leverkusen).

Además son adecuados como poliisocianatos A) en el sentido de la invención los polímeros que contienen grupos isocianato libres basados en poliuretano, poliéster y/o poliacrilato así como eventualmente sus mezclas, en los que se hace reaccionar solamente una parte de los grupos isocianato libres con agentes de bloqueo, mientras que la parte restante se hace reaccionar con un exceso de poliésteres, poliuretanos y/o poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo así como eventualmente sus mezclas, de tal forma que se produce un polímero que contiene grupos hidroxilo libres, que con el calentamiento hasta temperaturas de secado al horno adecuadas reticula sin adición de otros grupos reactivos con grupos isocianato (sistemas de secado al horno de un componente autorreticulantes).

Se pueden usar todos los poliisocianatos mencionados también como mezclas discrecionales entre sí o incluso con otros reticulantes, tales como con resinas de melamina para la producción de barnices, pinturas y otras formulaciones.

Como agente de bloqueo B) se consideran compuestos con funcionalidad N-H u O-H que reaccionan con isocianatos y que, a temperatura adecuada, permiten una reacción de reticulación con otro compuesto con funcionalidad N-H u O-H. Son ejemplos de agentes de bloqueo adecuados dimetilpirazol, diisopropilamina, *tert*-butilbencilamina, butanonoxima, caprolactama, etoxietanol, isopropoxietanol y otros alcoholes tales como carbitoles. También se pueden usar aminas secundarias, tales como, por ejemplo, dibutilamina u otras oximas, tales como, por ejemplo, ciclohexanonoxima o incluso acetonoxima. Se encuentra una recopilación de agentes de bloqueo en principio adecuados, por ejemplo, en Wicks y col. en Progress in Organic Coatings 1975, 3, pág. 73-79, 1981, 9, pág. 3-28 y 1999, 36, pág. 148-172. Se prefiere el uso de 3,5-dimetilpirazol, diisopropilamina, *tert*-butilbencilamina, butanonoxima así como etoxietanol.

La proporción de grupos isocianato a agente de bloqueo, por norma, asciende a 1:1, sin embargo, también puede adoptar un valor de 0,5:1 a 2:1. Se prefiere una proporción de 0,9:1 a 1,1:1, de forma particularmente preferente de 0,95:1 a 1:1.

La preparación de los poliisocianatos bloqueados (a) se puede realizar según procedimientos en sí conocidos. Por ejemplo, se pueden disponer uno o más poliisocianatos y se puede añadir con agitación el agente de bloqueo (por ejemplo, durante aproximadamente 10 min). Se agita hasta que no se pueda comprobar ya isocianato libre. También es posible bloquear uno o más poliisocianatos con una mezcla de dos o varios agentes de bloqueo (dado el caso también no de acuerdo con la invención). Evidentemente, la preparación de los poliisocianatos bloqueados también se puede realizar en disolventes. Estos se pueden volver a eliminar mediante destilación en las demás etapas de preparación o permanecen en el producto.

Otra posibilidad para la preparación de los poliisocianatos bloqueados (a) usados de acuerdo con la invención consiste en que se hidrofilizan según procedimientos en sí conocidos de forma iónica, no iónica o según ambos procedimientos y, después de la adición de agua, se disuelven o dispersan en la misma. Durante la preparación de los poliisocianatos se pueden usar también catalizadores, codisolventes y otros coadyuvantes y aditivos. La preparación de los sistemas acuosos de secado al horno de un componente también se puede realizar de tal manera que se mezclen poliisocianatos no o solo parcialmente bloqueados con poliésteres que contienen grupos hidrófilos, poliacrilatos, poliésteres modificados con poliacrilato y poliuretano y se pasen a continuación a una dispersión.

Como otros componentes de síntesis C son adecuados los compuestos C1) iónicos o potencialmente iónicos y/o los

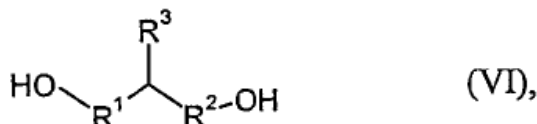
compuestos C2 como agentes de hidrofiliación no iónicos. Los compuestos C1 iónicos o potencialmente iónicos son, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales, tales como ácido dimetilolpropiónico, ácido hidroxipivalínico, *N*-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etil-amino)-etanosulfónico, ácido etilendiamin-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin-β-etilsulfónico, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, el agente de hidrofiliación de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento EP-A 0 916 647 y sus sales alcalinas y/o de amonio; el producto de adición de bisulfito sódico en buten-2-diol-1,4, sulfonato de poliéter, el producto de adición propoxilado de 2-butendiol y NaHSO₃ (por ejemplo, como en el documento DE-A 2 446 440, páginas 5-9, fórmula I-III) así como constituyentes que se pueden pasar a grupos catiónicos, tales como *N*-metil-dietanolamina como componentes de síntesis hidrófilos.

Son compuestos C1 iónicos o potencialmente iónicos preferidos los que disponen de grupos carboxi y/o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Son compuestos iónicos particularmente preferidos los que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tales como las sales de *N*-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, del agente de hidrofiliación de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento EP-A 0 916 647 así como el ácido dimetilolpropiónico.

Como componentes de síntesis C3 se pueden usar también los que se describen a continuación como compuestos (b).

Los componentes hidroxí que se incluyen en los componentes C1, C2 y C3 descritos pueden contener enlaces dobles que pueden proceder, por ejemplo, de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga o alcoholes grasos. Es posible una funcionalización con enlaces dobles olefínicos, por ejemplo, mediante la inclusión de grupos alílicos o ácido acrílico o ácido metacrílico así como sus respectivos ésteres. Con ello se obtiene la posibilidad de usar estas sustancias para una posterior reticulación oxidativa con el uso de desecantes (Co⁺³) en presencia de compuestos de oxígeno del aire o mediante radiación UV para una reticulación adicional.

Mediante la interacción o la reacción de los componentes (a) a (e), después de la dispersión en o con agua se obtienen las denominadas dispersiones de PUR que, según su naturaleza, son sistemas de barniz acuosos de PUR de un componente. Estas dispersiones de PUR pueden contener, además, compuestos C2 que actúan de forma hidrofiliante de modo no iónico tales como, por ejemplo, éter de polioxialquileño con al menos un grupo hidroxí o amino. Estos poliéteres contienen una proporción del 30% en peso al 100% en peso de constituyentes que se derivan del óxido de etileno. Se consideran poliéteres estructurados linealmente con una funcionalidad entre 1 y 3, sin embargo, también compuestos de la fórmula general (VI),



en la que

R¹ y R² independientemente entre sí significan, respectivamente, un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático con 1 a 18 átomos de C, que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno y/o nitrógeno y

R³ representa un poliéter terminado en hidroxí o, preferentemente, poliéter. De forma particularmente preferente, R³ representa un resto poli(óxido de etileno) terminado en alcoxi.

Son compuestos que actúan de forma hidrofiliante de modo no iónico que se usan como otro componente de síntesis C2, por ejemplo, también alcoholes de poliéter de óxido de polialquileño monohidroxílicos, que presentan como media estadística de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como se pueden obtener, de forma en sí conocida, mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim pág. 31-38). Son moléculas iniciadoras adecuadas, por ejemplo, monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, *n*-decanol, *n*-dodecanol, *n*-tetradecanol, *n*-hexadecanol, *n*-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico; monoalquiléter de dietilenglicol tal como, por ejemplo, monobutiléter de dietilenglicol; alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos tales como alcohol benzílico, alcohol anísico o alcohol cinámico; monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, *N*-metil- y *N*-etilciclohexilamina o diciclohexilamina así como aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1-*H*-pirazol.

Son moléculas iniciadoras preferidas los monoalcoholes saturados así como monoalquiléteres de dietilenglicol. Se usa de modo particularmente preferido monobutil- o metiléter de dietilenglicol como molécula iniciadora.

Los óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son, particularmente, óxido de etileno y óxido de propileno que se pueden usar en un orden discrecional o incluso como una mezcla en la reacción de alcoxilación.

5 En el caso de los polioléteres de óxido de polialquileo se trata de poliéteres de poli(óxido de etileno) puros o de poliéteres de poli(óxidos de alquileo) mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo están compuestas en al menos el 30% en moles, preferentemente en al menos el 40% en moles de unidades de óxido de etileno. Son compuestos no iónicos preferentes poliéteres mixtos de poli(óxidos de alquileo) monofuncionales que presentan, al menos, el 40% en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo el 60% en moles de unidades de óxido de propileno.

10 Para la hidrofiliación de las dispersiones de PUR de acuerdo con la invención se pueden usar también combinaciones de agentes de hidrofiliación iónicos y no iónicos. Como alternativa se pueden usar también agentes de hidrofiliación catiónicos. Si el primero es el caso, entonces se usan, preferentemente, combinaciones de agentes de hidrofiliación aniónicos y no iónicos.

15 Los poliisocianatos, tal como se ha descrito, son polímeros autorreticulantes o reticulantes para compuestos discrecionales con grupos reactivos (b) frente a poliisocianatos. Como compuestos del tipo (b) mencionado, que se pueden usar también como mezclas, se consideran: polihidroxipoliésteres, polihidroxipoliéteres o polimerizados que presentan grupos hidroxilo, por ejemplo, los polihidroxipoliacrilatos en sí conocidos. Los compuestos presentan, generalmente, un índice de hidroxilo de 20 a 200, preferentemente de 50 a 130 con respecto a productos al 100%.

20 En el caso de los polihidroxipoliacrilatos se trata de polimerizados mixtos en sí conocidos de estireno con ésteres sencillos del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, usándose de forma conjunta con el fin de la introducción de los grupos hidroxilo de hidroxialquilésteres, tales como, por ejemplo, 2-hidroxietil-, 2-hidroxipropil-, 2-,3- o 4-hidroxibutylésteres de estos ácidos.

25 Son poliéteres adecuados los productos de etoxilación y/o propoxilación en sí conocidos de la química de poliuretanos de moléculas iniciadoras de 2- a 4-hidroxílicas adecuadas tales como, por ejemplo, agua, etilenglicol, propanodiol, trimetilolpropano, glicerina y/o pentaeritritol.

30 Son ejemplos de poliésteres adecuados, particularmente, los productos de reacción en sí conocidos en la química de poliuretanos de alcoholes polihidroxílicos, por ejemplo, de alcanpolioles del tipo que se acaba de mencionar de forma ilustrativa con cantidades en exceso de ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácidos policarboxílicos, particularmente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Son ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácidos policarboxílicos adecuados, por ejemplo, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, sus productos de adición de Diles-Alder con ciclopentadieno, ácido fumárico o ácidos grasos diméricos o triméricos. En la preparación de los poliésteres se pueden usar, evidentemente, mezclas discrecionales de los alcoholes polihidroxílicos mencionados de forma ilustrativa o mezclas discrecionales de los ácidos o anhídridos de ácido mencionados de forma ilustrativa.

35 La preparación de los poliésteres se realiza según procedimientos conocidos tal como están descritos, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/2, G. Thieme-Verlag, 1963, páginas 1 a 47. La modificación hidrófila dado el caso requerida de estos compuestos polihidroxílicos se realiza según procedimientos en sí conocidos, tal como están desvelados, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 157 291 o EP-A 0 427 028.

Se pueden usar también mezclas de estos polioles u otras combinaciones, poliésteres modificados con poliácido y/o poliuretano.

45 Como componente poliol (b) se consideran, en los sistemas de un componente de acuerdo con la invención, también alcoholes de 2- a 6-hidroxílicos y/o sus mezclas que no presentan grupos éster. Son ejemplos típicos etanodiol-1,2, propanodiol-1,2 y 1,3, butanodiol-1,4, -1,2 o -2,3, hexanodiol-1,6, 1,4-dihidroxiciclohexano, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol. Evidentemente se pueden usar también alcoholes con grupos iónicos o que se pueden convertir en grupos iónicos. Se prefieren, por ejemplo, 1,4- o 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano.

50 Durante la preparación de los sistemas de secado al horno de un componente de acuerdo con la invención se pueden usar como componente (b) también compuestos que contienen grupos amino, tales como etanolamina y sus derivados. También se pueden usar diaminas tales como hexametildiamina, etilendiamina, isofoondiamina o hidrazina y/o sus derivados.

55 La proporción de los grupos reactivos frente a isocianatos bloqueados con respecto a los isocianatos bloqueados puede variarse en un amplio intervalo y será, en el caso normal, de 0,5:1 a 2:1. Preferentemente se trabaja en una proporción de 1:1 o 1,5:1.

Los barnices de secado al horno de un componente de acuerdo con la invención contienen, para acelerar la reacción de reticulación, como catalizadores (c) compuestos de molibdeno orgánicos y/o inorgánicos.

Como compuestos de molibdeno y/o wolframio se consideran todos los compuestos conocidos de molibdeno y/o wolframio, en los que los mismos tienen un número de oxidación mayor o igual + 4, por ejemplo, + 5 y + 6. Pueden ser tanto solubles como parcialmente solubles o insolubles en el sistema de secado al horno de un componente a catalizar. Pueden tener naturaleza orgánica o inorgánica; se pueden usar también mezclas de distintos compuestos de molibdeno y/o wolframio, también mezclas de los compuestos de molibdeno y/o wolframio con otros catalizadores tales como aminas y/o compuestos de estaño o bismuto.

En el sentido de la invención se prefieren compuestos de molibdeno y/o wolframio con el número de oxidación + 6. Por tanto, se prefieren derivados del ácido molíbdico y/o wolfrámico. Estos son, por ejemplo, compuestos del grupo compuesto por molibdato de amonio, molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio, paramolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bis-acetilacetato de molibdenilo $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$, tetrametilheptadionato de dióxido de molibdeno $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$, alcoholatos de molibdenilo de 1,2-, 1,3- o 1,4-dioles tales como etilenglicol, propilenglicol o 1,4-butanodiol, ácido molíbdico, molibdato de tetraetilamonio y wolfrato de sodio.

Estos son, particularmente, molibdato y wolfrato de amonio, litio, sodio, potasio, paramolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bis-acetilacetato de molibdenilo $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$, bis-tetrametilheptadionato de molibdeno $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$, alcoholatos de molibdenilo de 1,2-, 1,3- o 1,4-dioles tales como etilenglicol, propilenglicol o 1,4-butanodiol así ácido molíbdico.

A excepción de los compuestos que se han mencionado anteriormente, a este respecto se puede tratar de complejos con alcoholes, fenoles, azúcares, ácidos orgánicos, (poli)éteres, etc. Son particularmente preferentes molibdato de litio y sodio.

Los compuestos de molibdeno y/o wolframio se añaden en cantidades del 0,01 al 5% en peso, preferentemente del 0,1 al 2% en peso, de forma particularmente preferentemente del 0,1 al 1% en peso con respecto a la suma de los componentes (a), (b) y (e). La adición se puede realizar a cualquier componente (a), (b), (d) o (e) o sus mezclas y, ciertamente, tanto durante la preparación como posteriormente al respectivo componente o al barniz terminado. Se prefiere la adición durante la preparación del componente (a) o (b) o sus mezclas. En sistemas acuosos, la adición de los compuestos de molibdeno y/o wolframio de acuerdo con la invención a los respectivos componentes se realiza, de forma particularmente preferente, antes de la adición del agua de dispersión. Los compuestos de molibdeno y/o wolframio de acuerdo con la invención se pueden añadir como sólido finamente molido, como suspensión en líquidos discretos o como solución.

Los sistemas de secado al horno de un componente de acuerdo con la invención contienen como disolvente (d) agua y/o disolventes orgánicos o sus mezclas.

Como disolventes orgánicos se pueden usar todos los disolventes orgánicos conocidos. Son preferidos los disolventes usados en la industria del barniz, tales como xileno, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de butilglicol, acetato de metoxipropilo, hidrocarburos tales como Solvesso 100® (Exxon Chemicals), N-metilpirrolidona.

A excepción de los poliisocianatos bloqueados (a) y polioles (b) se pueden añadir a las formulaciones aditivos adicionales y otros coadyuvantes (e) (por ejemplo, pigmentos, cargas, agentes de nivelación, antiespumantes, catalizadores) y, dado el caso, también otros catalizadores distintos de (c).

La producción de los barnices, pinturas y otras formulaciones a partir de los sistemas de secado al horno de un componente de acuerdo con la invención se realiza según procedimientos en sí conocidos. Independientemente del procedimiento de producción seleccionado, los sistemas de secado al horno de un componente de acuerdo con la invención contienen los componentes individuales que se han descrito anteriormente (a) a (e), siendo las cantidades de (a) + (b) de 20 a 89,9 partes en peso, (c) de 0,01 a 5 partes en peso, la cantidad de (d) de 10 a 75 partes en peso y de (e) de 0 a 10 partes en peso, con la condición de que la suma de la partes en peso de los componentes individuales (a) a (e) ascienda a 100.

Preferentemente, los sistemas de secado al horno de un componente de acuerdo con la invención contienen los componentes individuales (a) a (e) que se han descrito anteriormente con la condición de que conjuntamente se obtenga una suma de 100 partes en peso, siendo las cantidades de (a) + (b) de 30 a 69,9 partes en peso, (c) de 0,01 a 2 partes en peso, la cantidad de (d) de 30 a 70 partes en peso y (e) de 0 a 8 partes en peso.

Los sistemas de secado al horno de un componente de acuerdo con la invención se usan para la producción de barnices de secado al horno, por ejemplo, para el barnizado industrial y el primer barnizado de automóviles. Estos barnices de secado al horno pueden ser, por ejemplo, imprimaciones, cargas así como barnices cubrientes. Los barnices de secado al horno pueden contener pigmentos o ser barnices cubrientes puros. Para esto, los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención se pueden aplicar mediante aplicación con rasqueta, inmersión, aplicación mediante pulverización, tal como pulverización con aire comprimido o sin aire así como mediante aplicación electroestática, por ejemplo, aplicación con campana de alta rotación. El espesor de capa de la película seca puede

encontrarse, por ejemplo, en 10-120 μm . El endurecimiento de las películas secadas se realiza mediante secado al horno en un intervalo de temperaturas de 90-160 °C, preferentemente 110-140 °C, de forma particularmente preferente de 120-130 °C.

- 5 Los sustratos revestidos con revestimientos que se pueden obtener a partir de preparaciones basadas en los sistemas de secado al horno de un componente de acuerdo con la invención también son objeto de la presente invención.

Los siguientes ejemplos explican con más detalle la invención.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, todas las indicaciones en porcentaje se refieren al peso.

10 Ejemplos 1 a 4:

Se prepararon barnices incoloros con la siguiente composición mediante mezcla intensiva de los componentes indicados en la Tabla 1. La proporción de equivalentes de grupos isocianato bloqueados a grupos OH asciende a 1:1

Tabla 1: barnices incoloros

Componente		
(a)	Desmodur [®] VP LS 2253 ¹⁾ Bayer AG Leverkusen	29,5% en peso
(b)	Desmophen [®] A 870 ²⁾ , al 70% en acetato de butilo	41,8% en peso
(e)	Baysilone [®] OL al 17,10% en xileno, Borchers GmbH, Monheim	0,5% en peso
(e)	Modaflow [®] , al 1% en xileno	0,5% en peso
(e)	Tinuvin [®] 292, al 10% en xileno, Ciba, Basel	5,2% en peso
(e)	Tinuvin [®] 1130, al 10% en xileno, Ciba, Basel	10,3% en peso
(d)	1-metoxipropilacetato-2/disolvente nafta 100 (1:1)	12,2% en peso
1) agente de bloqueo: 3,5-dimetilpirazol. Se trata de un trimero de hexametilendiisocianato, al 75% en peso en MPA/SN 100 (8:17), contenido de NCO bloq. 10,5% en moles.		
2) Poliácrito-poliol, al 70% en peso en acetato de butilo, contenido de OH aproximadamente 3% en peso.		

- 15 A estos barnices se añadieron mediante mezcla diferentes compuestos de molibdeno y a continuación se pulverizaron los barnices sobre placas de vidrio y después se secaron al horno durante 30 minutos a 140 °C. Como comparación se examinó también el catalizador DBTL o un sistema no catalizado. Las propiedades de las películas obtenidas están indicadas en la Tabla 2:

Tabla 2: ensayos de técnica de aplicación y ejemplos comparativos

Ejemplo N°	1	2	3 (comparación)	4 (comparación)
Catalizador	Acetilacetato de molibdenilo	MoO ₂ (TMHD) ₂	DBTL	sin
Cantidad de catalizador (sólido/sólido) (%)	0,50	0,50	0,50	-
Condiciones de secado al horno	30', 140 °C	30', 140 °C	30', 140 °C	30', 140 °C
Valoración visual de la película de barniz	e. o.	e. o.	e. o.	e. o.
Amortiguación de péndulo según König (vibraciones) (s)	140 196	148 207	137 192	101 141
Resistencia a disolvente (X/MPA/EA/Ac) (nota)¹⁾				
1 min	0012	0023	1123	2244
5 min	2124	2234	2244	3344

¹⁾ valoración: 0 - bien; 5 - mal; TMHD = heptadionato de tetrametilo; explicación para el ensayo de disolvente: X = xileno/MPA = acetato de metoxipropilo/EA = acetato de etilo, etiléster de ácido acético/Ac = acetona

Se observa que los catalizadores de acuerdo con la invención presentan una reactividad claramente mayor que el estado de la técnica (DBTL), lo que se hace notar en una resistencia a disolvente mejorada.

Ejemplos 5 a 8

- 5 Se prepararon barnices incoloros con la siguiente composición mediante mezcla intensiva de los componentes indicados en la Tabla 3:

Tabla 3: Barnices incoloros

Componente		
(a)	Desmodur [®] BL 3175 ¹⁾ , Bayer AG Leverkusen	29,1% en peso
(b)	Desmophen [®] A 870, al 70% en acetato de butilo	42,5% en peso
(e)	Baysilone [®] OL 17, al 10% en xileno, Borchers GmbH, Monheim	0,5% en peso
(e)	Modaflow [®] , al 1% en xileno	0,5% en peso
(e)	Tinuvin [®] 292, al 10% en xileno, Ciba, Basel	5,1% en peso
(e)	Tinuvin [®] 1130, al 10% en xileno, Ciba, Basel	10,3% en peso
(d)	1-metoxipropilacetato-2/disolvente nafta 100 (1:1)	12,0% en peso
¹⁾ agente de bloqueo: butanonoxima. Se trata de un trímero de hexametilendiisocianato, aproximadamente al 75% en peso en disolvente nafta 100, contenido de NCO bloqueado 11% en moles. Desmophen [®] A 870: poliácido-poliol, al 70% en peso en acetato de butilo, contenido de OH 3% en peso.		

- 10 A estos barnices se añadieron mediante mezcla distintos compuestos de molibdeno y a continuación se pulverizaron los barnices sobre placas de vidrio y secaron al horno durante 30 minutos a 140 °C. Como comparación sirvió a su vez un barniz que estaba catalizado con DBTL y un barniz no catalizado. En la Tabla 4 están indicadas las propiedades de las películas obtenidas:

Tabla 4: ensayos de técnica de aplicación y ejemplos comparativos

Ejemplo N°	5	6	7 (comparación)	8 (comparación)
Catalizador	Acetilacetato de molibdenilo	MoO ₂ (TMHD) ₂	DBTL	sin
Cantidad de catalizador (sólido/sólido) (%)	0,50	0,50	0,50	-
Condiciones de secado al horno	30', 140 °C	30', 140 °C	30', 140 °C	30', 140 °C
Valoración visual de la película de barniz	e. o.	e. o.	e. o.	e. o.
Amortiguación de péndulo según König (vibraciones) (s)	141 197	143 200	125 175	75 105
Resistencia a disolvente (X/MPA/EA/Ac) (nota)¹⁾				
1 min	1022	0123	2234	3344
5 min	2234	2334	3344	4444
¹⁾ valoración: 0 - bien; 5 - mal; TMHD = heptadionato de tetrametilo. Explicación para el ensayo de disolvente: X = xileno/MPA = acetato de metoxipropilo/EA = acetato de etilo, etiléster de ácido acético/Ac = acetona				

Se observa que mediante la adición del catalizador que contiene molibdeno en comparación con el DBTL convencional se puede conseguir una mejor resistencia a disolvente durante el secado al horno a 140 °C.

- 15 **Instrucciones para la preparación del autorreticulante acuoso para los Ejemplos 11-12 (agente de bloqueo terc-butil-bencilamina/BEBA)**

- 20 Se añadieron 26,8 g (0,4 mol) de ácido dimetilolpropiónico, disueltos en 77,84 g de N-metilpirrolidona a 80 °C a 104,8 g (0,8 mol) de bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metano (Desmodur[®] W, Bayer AG). Después se añadieron 94,0 g (0,72 mol) de Desmodur[®] W, 112,3 g (0,345 mol) de un poliéster de policaprolactona lineal, 11,25 g (0,01 mol) de un poliéter monofuncional de peso molar medio de 2250, 6,70 g (0,1 mol) de trimetilolpropano y 4,50 g (0,1 mol) de 1,4-butanodiol y se agitó la mezcla de reacción a 80 °C durante siete horas hasta que se obtuvo un contenido de grupos isocianato del 4,66% (calculado 4,79%). Después se enfrió a 70 °C y a esta temperatura en el intervalo de 60 minutos se añadieron 65,31 g (0,4 mol) de terc-butil-bencilamina. Después se continuó agitando durante 30 minutos; el contenido de NCO ascendió al 0,75% (calculado 0,83%). A continuación se añadieron 230,0 g (0,575 equiv. OH)

de un poliéster ramificado (Desmophen® 670, 4,25% en peso de grupos OH, Bayer AG) y se agitó otras 2 horas a 70 °C hasta que ya no hubiera grupos NCO libres. Después se añadieron 17,83 g (0,20 mol) de *N*-dimetiletanolamina y se continuó agitando durante 10 minutos. Después se añadieron con agitación intensa 880,3 g de agua desionizada caliente a 70 °C, se continuó agitando 1 hora a 70 °C y a continuación se enfrió con agitación a temperatura ambiente. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	40%
Viscosidad (23 °C, viscosímetro de rotación):	1100 mPas
Tamaño de partícula (LCS):	52 nm

La dispersión obtenida de este modo se usó en los Ejemplos 11 y 12 en la Tabla 5. Las instrucciones de preparación para los Ejemplos 9 a 10 se encuentran más abajo. Los catalizadores se añadieron respectivamente antes de dispersar la resina en agua.

A partir de las dispersiones de acuerdo con los Ejemplos 9 a 12, después de la adición del agente de nivelación Additol® 395 (1,8%, sólido/sólido) y ajuste de la viscosidad a aproximadamente 35 s (viscosímetro DIN 4) con agua desionizada se prepararon barnices incoloros y se aplicaron mediante pulverización sobre placas de vidrio. Las películas obtenidas se ensayaron según distintos procedimientos y se compararon con películas que se prepararon sin el uso de los catalizadores de acuerdo con la invención. Los resultados están indicados en la Tabla 5.

Additol® XW 395 es un agente de nivelación, humectación y anti-separación por disgregación para sistemas de barniz que se pueden diluir con agua. Contiene el 58% en peso de sustancia activa. Fabricante: Vianova Resins AG

Tabla 5: temperaturas de secado al horno de autorreticulantes acuosos en presencia de catalizadores de molibdeno - ensayos de aplicación

Ejemplo N° (con * están indicados los ejemplos comparativos)	9* DIPA bloq.	10 DIPA bloq. + molibdato de litio (0,75%)	11* BEBA bloq.	12 BEBA bloq. + molibdato de litio (0,75%)	12a BEBA bloq. + wolframato de sodio (1%)
Barniz incoloro: aglutinante + Additol XW 395 (1,8%) + H₂O					
Dureza de péndulo					
30' 120 °C	28 s	42 s	43 s	59 s	43 s
30' 130 °C	36 s	48 s	50 s	62 s	53
30' 140 °C	53 s	59 s	53 s	56 s	54
Resistencia a disolvente (X/MPA/EA/Ac) (nota)¹⁾ tras 1 minuto					
30' 120 °C					
30' 130 °C	5555	3333	1144	1133	1134
30' 140 °C	3455	1133	1134	1133	1133
	1113	1113	1113	1112	1113
Valoración: 0 - bien; 5 - mal. Explicación para el ensayo de disolvente: X = xileno/MPA = acetato de metoxipropilo /EA = acetato de etilo, etiléster de ácido acético/Ac = acetona					

Ejemplos 9 a 10, 13 a 17

Preparación del autorreticulante para los Ejemplos 9-10, 13-17, 18-21, 22-23 y 24 (comparación)

A 789,8 g (3,71 equiv. NCO) de un poliisocianato alifático (Desmodur® N 3300, Bayer AG, D-Leverkusen) se añadieron 336,7 g de *N*-metilpirrolidona. Con agitación se añadieron 374,9 g (3,71 equiv.) de diisopropilamina en el intervalo de 60 minutos, de tal manera que la temperatura no superó los 70 °C. Se continuó agitando durante 60 minutos a 70 °C; después no se pudieron comprobar mediante espectroscopía de IR ya grupos isocianato. A 70 °C se añadieron 2311 g (5,29 equiv. grupos hidroxilo) de un poliácido de poliéster de un polioléster de 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, ácido graso de aceite de cacahuete, anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido ftálico y un índice de OH de 136, injertado con una mezcla de acrilato de butilo, metilmetacrilato e hidroxipropilmetacrilato y se agitaron durante 20 minutos. Después se añadieron 115,5 g (1,296 equiv.) de dimetiletanolamina y se continuó agitando durante 10 minutos.

A respectivamente 614 g de esta mezcla de reacción se añadieron a 70 °C las cantidades indicadas en la Tabla 6 de molibdato de litio finamente pulverizado y se continuó agitando durante 30 minutos. Después se añadieron, respectivamente, 581 g de agua desionizada caliente a 70 °C con intensa agitación, se continuó agitando durante 60

minutos y se dejó enfriar con agitación. Las dispersiones obtenidas poseían un contenido de sólidos del 45% en peso y las siguientes propiedades adicionales:

Tabla 6:

Ejemplo N°	Catalizador	Adición de catalizador (g) (ó % de sólido/sólido)	Viscosidad (mPas)	Tamaño de partícula (LCS) (nm)	Valor de pH
13	Molibdato de litio	1,62 (0,3)	410	128	9,3
14	Molibdato de litio	2,16 (0,4)	390	124	9,2
15	Molibdato de litio	2,70 (0,5)	380	115	9,3
16	Molibdato de litio	4,06 (0,75)	590	121	9,3
17	Molibdato de litio	5,41 (1,00)	4000	250	9,4

Ejemplos 18 a 21

- 5 Se trabajó como se ha descrito en los Ejemplos 13 a 17, sin embargo, se usaron los catalizadores indicados en la Tabla 7. Las dispersiones obtenidas poseían las siguientes propiedades:

Tabla 7

Ejemplo N°	Catalizador	Adición de catalizador (% sólido/sólido)	Viscosidad (mPas)	Tamaño de partícula (LCS) (nm)	Valor de pH
18	Molibdato de sodio	0,26	320	113	9,1
19	Molibdato de sodio	1,00	1800	108	9,3
20	Molibdato de potasio	0,60	350	137	9,2
21	Molibdato de tetrabutylamonio	0,60	260	115	9,1

Ejemplos 22 y 23

- 10 Se trabajó como se ha descrito en los Ejemplos 17 y 19, sin embargo, los catalizadores se añadieron a la dispersión terminada. Las dispersiones obtenidas poseían las siguientes propiedades:

Tabla 8

Ejemplo N°	Viscosidad	Catalizador	Tamaño de partícula (LCS, nm)	Valor de pH
22	4500	Molibdato de litio	130	9,4
23	2000	Molibdato de sodio	110	9,3

Ejemplo 24 (ejemplo comparativo)

Se trabajó como en los Ejemplos 13 a 23, sin embargo, no se añadió ningún compuesto de molibdeno. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	45% en peso
Viscosidad (23 °C)	390 mPas
Tamaño de partícula (LCS)	133 nm
Valor de pH	9,2

15 Ejemplos 25 a 36

A partir de las dispersiones de acuerdo con los Ejemplos 13 a 23 después de la adición del agente de nivelación Additol® 395 (1,8%, sólido/sólido) y ajuste de la viscosidad a aproximadamente 35 s (viscosímetro DIN 4) con agua desionizada se prepararon barnices incoloros y se aplicaron mediante pulverización sobre placas de vidrio. Las

películas obtenidas se ensayaron según distintos procedimientos y se compararon con películas que se prepararon sin el uso de los catalizadores de acuerdo con la invención. Los resultados están indicados en la Tablas 9 y 10:

Tabla 9: ensayos de técnica de aplicación en barnices incoloros

Nº de ejemplo de barniz incoloro	26	27	28	29	30	25	38
Producto del Nº de ejemplo de dispersión							
Nº de ejemplo	13	14	15	16	17	24 (comparación)	37 (comparación)
Tiempo de derrame de barniz valor O después de 11 d 40 °C	39 s 47 s	35 s 48 s	38 s 64 s	39 s 63 s	38 s 43 s	32 s 27 s	31 s 26 s
Dureza de péndulo							
30' 120 °C	53 s	60 s	70 s	76 s	84 s	24 s	49 s
30' 130 °C	76 s	70 s	85 s	87 s	115 s	29 s	64 s
30' 140 °C	95 s	97 s	102 s	108 s	125 s	67 s	113 s
Disolubilidad 1'							
30' 120 °C	3344	3344	3344	3344	2244	4444	3444
30' 130 °C	2244	1144	1144	1144	1144	3344	2344
30' 140 °C	1134	1134	1144	1144	1144	1144	1144
Examen de barniz incoloro después de 11 d de almacenamiento a 40 °C							
Dureza de péndulo							
30' 120 °C	67 s	53 s	76 s	74 s	84 s	29 s	48 s
30' 130 °C	80 s	60 s	80 s	91 s	95 s	32 s	62 s
30' 140 °C	87 s	83 s	102 s	102 s	111 s	63 s	109 s
Resistencia a disolvente (X/MPA/EA/Ac) (nota)¹⁾ tras 1'							
30' 120 °C	1144	1144	1144	1144	2244	4444	2344
30' 130 °C	1144	1144	1144	1144	1144	3344	2234
30' 140 °C	1144	1144	1144	1144	1144	1144	1144
Explicación para el ensayo de disolvente: X = xileno/MPA = acetato de metoxipropilo /EA = acetato de etilo, etiléster de ácido acético/Ac = acetona							

5 Se ve que mediante la adición de catalizadores de molibdato la dispersión se puede mejorar la temperatura de secado al horno o la resistencia a disolvente. La mejora se corresponde con una menor temperatura de secado al horno de aproximadamente 20 °C.

Tabla 10: ensayos de técnica de aplicación en barnices incoloros

Nº de ejemplo de barniz incoloro	31	32	33	34	35	36	25	38
Producto del Nº de ejemplo de dispersión								
Propiedad	18	19	20	21	22	23	24 (comparación)	37 (comparación)
Tiempo de derrame (copa DIN-4)								
Valor de O	35 s	34 s	28 s	29 s	38 s	35 s	32 s	31 s
Después de 7 d 40 °C	27 s	28 s	26 s	28 s	46 s	27 s	27 s	26 s
Dureza de péndulo								
30' 120 °C	66 s	62 s	52 s	39 s	67 s	94 s	24 s	49 s
30' 130 °C	91 s	115 s	92 s	48 s	92 s	123 s	29 s	64 s
30' 140 °C	122 s	122 s	105 s	112 s	111 s	125 s	67 s	113 s
Resistencia a disolvente (X/MPA/Ea/Ac) (nota) ¹⁾ tras 1'								
30' 120 °C	2344	3344	3344	3344	4344	2144	4444	3444
30' 130 °C	2234	1244	2244	1244	1144	1144	3344	2344
30' 140 °C	1144	1144	1144	1144	1144	1144	1144	1144
Examen de barniz incoloro después de 7 d de almacenamiento a 40 °C								
Dureza de péndulo								
30' 120 °C	85 s	62 s	67 s	53 s	69 s	84 s	29 s	48 s
30' 130 °C	91 s	91 s	81 s	59 s	112 s	116 s	32 s	62 s
30' 140 °C	108 s	106 s	106 s	106 s	98 s	132 s	63 s	109 s
Resistencia a disolvente (X/MPA/EA/Ac) (nota) ¹⁾ tras 1'								
30' 120 °C	4344	3344	3344	2244	2244	2244	4444	3444
30' 130 °C	2244	2144	2244	2144	1144	1144	3344	2344
30' 140 °C	2244	1144	1144	1144	1144	1144	1144	1144
Explicación para el ensayo de disolvente: X = xileno/MPA = acetato de metoxipropilo /EA = acetato de etilo, etiléster de ácido acético/Ac = acetona								

Se ve que mediante la adición de catalizadores de molibdato la dispersión se puede mejorar la temperatura de secado al horno o la resistencia a disolvente. También permanece este efecto con un almacenamiento a más largo plazo de las dispersiones.

Ejemplo 37 (ejemplo comparativo)

Se trabajó como en los Ejemplos 13 a 23, sin embargo, en lugar del compuesto de molibdeno se usó 1,0 g de dilaurato de dibutilestaño. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	45% en peso
Viscosidad (23 °C)	990 mPas
Tamaño de partícula (LCS)	138 nm
Valor de pH	9,2

Ejemplos 39-43

- 5 Ejemplos de poliisocianatos bloqueados que se bloquearon con dimetilpirazol u butanonoxima y se pueden dispersar en agua mediante un sistema de PES/PAC (basado en un poliéster ramificado y un acrilato dispersable en agua con funcionalidad hidroxil). En el caso del poliisocianato bloqueado se trata de un trímero de hexametilendiisocianato que se bloqueó con 3,5-dimetilpirazol (Desmodur[®] VP LS 2253, Bayer AG) así como un trímero de hexametilendiisocianato que se bloqueó con butanonoxima (Desmodur[®] BL 3175, Bayer AG). Estos poliisocianatos
- 10 bloqueados se mezclaron con un poliéster/resina de poliacrilato (véase anteriormente) y a continuación se dispersaron en agua. A este respecto se mezcló con dimetiletanolamina, se dejó con agitación 10 minutos y después se añadió molibdato de litio. Para la mejor inclusión se dejó todavía con agitación. El porcentaje del catalizador usado está respectivamente indicado.

Tabla 11: ensayos de técnica de aplicación en barnices incoloros

Ejemplo N° (con * están indicados los ejemplos comparativos)	39* PES/PAC/LS 2253 sin cat.	40 PES/PAC/LS 2253 + 0,75% de molibdato de litio	41 PES/PAC/LS 2253 + 0,26% de molibdato de sodio	42* PES/PAC/BL 3175 sin cat.	43 PES/PAC/BL 3175+ 1% de molibdato de litio
Valor de pH valor 0 tras 4 sem. 40 °C	8,3	8,1	8,1	8,4	8,5
Barniz incoloro: aglutinante + Additol® XW 395 (1,8%) + H₂O					
Td (copa DIN-4) valor 0 tras 7 d 40 °C	39 s 24 s	36 s 24 s	36 s 25 s	35 s 24 s	38 s 29 s
Dureza de péndulo inmediatamente/tras 7 d 40 °C 30' 120 °C 30' 130 °C 30' 140 °C 30' 150 °C	24 s/36 s 38 s/53 s 126 s/106 s -	66 s/78 s 97 s/98 s 139 s/108 s -	43 s/69 s 62 s/91 s 118 s/95 s -	6 s/7 s 11 s/18 s 94 s/45 s 120 s/73 s	7 s/13 s 27 s/36 s 127 s/106 s 147 s/134 s
Resistencia a disolvente (X/MPA/EA/Ac) (nota 1) tras 1' inmediatamente/tras 7 d 40 °C 30' 120 °C 30' 130 °C 30' 140 °C 30' 150 °C	3344/4344 1144/1144 1144/1144 -	2144/1144 1144/1144 1144/1144 -	3344/4344 2244/1144 3244/1144 -	5555/5555 4444/4444 4344/2244 1144/1144	4455/4445 2244/4345 1144/1144 1144/1144
0 - bien; 5 - mal; Td = tiempo de derrame. Explicación para el ensayo de disolvente: X = xileno/MPA = acetato de metoxipropilo/Ea = acetato de etilo, etiléter de ácido acético/Ac = acetona Additol® XW 395 es un agente de nivelación, humectación y anti-separación por disgregación para sistemas de barniz diluibles en agua. Contiene aproximadamente el 58% de sustancia activa. Fabricante: Vianova Resins AG. La determinación de los tamaños medios de partícula (está indicado el promedio en número) de las dispersiones de PUR se realizó mediante espectroscopia de correlación con láser (aparato: Malvern Zetasizer 1000, Malvern Instruments Ltd).					

REIVINDICACIONES

1. Sistemas de secado al horno de un componente basados en poliuretano, **caracterizados porque** contienen uno o varios compuestos orgánicos y/o inorgánicos de molibdeno y/o wolframio en los que el molibdeno y/o wolframio tiene un número de oxidación de al menos + 4, seleccionados del grupo compuesto por molibdato de amonio, molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio, paramolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bis-acetilacetato de molibdenilo $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$, tetrametilheptadionato de dióxido de molibdeno $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$, alcoholatos de molibdeno de 1,2-, 1,3- o 1,4-dioles, tales como etilenglicol, propilenglicol o 1,4-butanodiol, ácido molíbdico, molibdato de tetraetilamonio, wolframato de sodio, molibdato de magnesio, molibdato de calcio, ácido wolfrámico, wolframato de litio y ácido fosfowolfrámico.
2. Sistemas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** en el caso de los compuestos de molibdeno y/o wolframio se trata de compuestos seleccionados del grupo compuesto por molibdato de amonio, molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio, paramolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bis-acetilacetato de molibdenilo $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$, tetrametilheptadionato de dióxido de molibdeno $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$, alcoholatos de molibdeno de 1,2-, 1,3- o 1,4-dioles, tales como etilenglicol, propilenglicol o 1,4-butanodiol, ácido molíbdico, molibdato de tetraetilamonio y wolframato de sodio.
3. Sistemas de secado al horno de un componente basados en poliuretano, **caracterizados porque** contienen
 - (a) poliisocianatos bloqueados,
 - (b) polímeros con grupos reactivos frente a poliisocianatos,
 - (c) uno o varios compuestos orgánicos y/o inorgánicos de molibdeno y/o wolframio en los que el molibdeno y/o wolframio tiene un número de oxidación de al menos + 4, seleccionados entre el grupo compuesto por molibdato de amonio, molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio, paramolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bis-acetilacetato de molibdenilo $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$, tetrametilheptadionato de dióxido de molibdeno $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$, alcoholatos de molibdeno de 1,2-, 1,3- o 1,4-dioles tales como etilenglicol, propilenglicol o 1,4-butanodiol, ácido molíbdico, molibdato de tetraetilamonio, wolframato de sodio, molibdato de magnesio, molibdato de calcio, ácido wolfrámico, wolframato de litio y ácido fosfowolfrámico,
 - (d) agua y/o disolventes o mezclas de disolventes orgánicos y
 - (e) dado el caso, otros aditivos y coadyuvantes,
 siendo las cantidades de (a) + (b) de 20 a 89,9 partes en peso, (c) de 0,01 a 5 partes en peso, (d) de 10 a 70 partes en peso y (e) de 0 a 10 partes en peso y siendo la suma de las partes en peso de los componentes (a) a (e) 100.
4. Sistemas de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizados porque** como poliisocianatos bloqueados (a) se usan isocianatos alifáticos.
5. Sistemas de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizados porque** como poliisocianatos bloqueados (a) se usan isocianatos aromáticos.
6. Sistemas de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizados porque** como poliisocianatos bloqueados (a) se usan los basados en hexametildiisocianato, isofocondiisocianato, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, sus derivados y/o mezclas.
7. Sistemas de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizados porque** los poliisocianatos (a) están hidrofiliados.
8. Sistemas de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizados porque** como compuesto de molibdeno y/o wolframio (c) se usan sales de ácido molíbdico y/o wolfrámico o productos de condensación de las mismas.
9. Sistemas de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizados porque** como compuesto de molibdeno y/o wolframio (c) se usan orto- y metamolibdatos y/o -wolframatos de litio, sodio y potasio.
10. Procedimiento para la preparación de los sistemas de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 9, **caracterizado porque** el componente (c) se introduce en los componentes (a) y/o (b) antes de su dispersión o disolución en el componente (d).
11. Procedimiento para la preparación de los sistemas de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 9, **caracterizado porque** el componente (c) se introduce en el componente (d) antes de la dispersión o disolución del componente (a) y/o (b) en el mismo.
12. Procedimiento para la preparación de sistemas acuosos o dispersables en agua de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 9, **caracterizado porque** el componente (c) se añade a uno o varios de los componentes (a), (b), (d) y/o (e) antes de la adición de agua de dispersión.

13. Uso de los sistemas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 para la producción de barnices, pinturas y adhesivos.

14. Sustratos revestidos con revestimientos que se pueden obtener a partir de los sistemas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9.