

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 948**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2010 E 10766074 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2493946**

54 Título: **Formulaciones acuosas basadas en polímeros de poliuretano cristalino o semicristalino**

30 Prioridad:

29.10.2009 EP 09013612

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

19.05.2015

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**BÜCHNER, JÖRG;
ACHTEN, DIRK;
KRAUS, HARALD y
ARNDT, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 535 948 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

Formulaciones acuosas basadas en polímeros de poliuretano cristalino o semicristalino

La presente invención se refiere a composiciones acuosas basadas en polímeros de poliuretano cristalino o semicristalino, a procedimientos de preparación de las mismas y a sistemas adhesivos que comprende estas composiciones acuosas y al uso de los mismos.

El uso de adhesivos de dispersión acuosos ha aumentado enormemente en importancia en años recientes debido a su buena compatibilidad medioambiental. En particular, los adhesivos de dispersión basados en polímeros de poliuretano con segmentos de poliéster cristalinos o parcialmente cristalinos han logrado reemplazar a los adhesivos que contienen disolvente en una serie de usos industriales.

Generalmente, los polímeros de dispersión acuosos se procesan en el presente contexto usando conjuntamente poliisocianatos líquidos, hidrofílicamente modificados, predominantemente alifáticos (denominado procesamiento de 2 componentes). No obstante, durante el procesamiento de 2 componentes, tiene lugar entre el poliisocianato y la fase acuosa de la dispersión la formación de derivados de ácido carbámico lábiles que se disocian en la amina en las que están basados y dióxido de carbono. La amina liberada reacciona a su vez espontáneamente con isocianato libre para dar urea. El isocianato requerido para la reticulación de las cadenas poliméricas del polímero de dispersión se consume de este modo lentamente mediante reacción con el agua. La vida útil, es decir, el periodo máximo de procesamiento de las dispersiones adhesivas de 2 componentes de una dispersión de poliuretano y un isocianato hidrofílicamente modificado, predominantemente alifático, depende entre otros factores del pH de la formulación y es típicamente de 1- 12 horas.

Si el adhesivo de dispersión de 2 componentes se procesa una vez ha pasado el tiempo de vida útil, la cantidad de grupos isocianato no es suficiente para reticular el polímero de poliuretano completamente. El resultado es, entonces, una unión adhesiva que no alcanza la calidad requerida con respecto a su resistencia al calor.

La reactividad del poliisocianato en la dispersión adhesiva acuosa debería ser, por lo tanto, la menor posible para asegurar un periodo de procesamiento largo.

Al mismo tiempo, no obstante, se desea la mayor reactividad posible, es decir, una reacción de reticulación rápida en la capa adhesiva después del proceso de unión. En particular, es interesante que la unión adhesiva se pueda procesar posteriormente tan pronto como sea posible después de la unión. Además, es ventajoso que se puedan llevar a cabo ensayos de calidad de las uniones adhesivas tan pronto como sea posible después del proceso de unión, ya que de este modo pueden descubrirse errores en el proceso de producción más rápidamente y pueden reducirse de este modo significativamente las tasas de rechazo en procedimientos de producción industrial.

En el caso de las dispersiones adhesivas de 2 componentes disponibles comercialmente de dispersiones de poliuretano y poliisocianato hidrofílicamente modificado, predominantemente alifático, el productor de la unión adhesiva debe esperar generalmente 2 – 3 días antes de que pueda llevar a cabo dicho ensayo de calidad.

Una posibilidad de aceleración de la reacción de reticulación en la capa adhesiva se encuentra en el almacenamiento de la unión adhesiva a temperatura elevada (curado térmico). No obstante, este está asociado a altos costes de generación de calor.

Por el documento DE102006058527A1 de la técnica anterior se conocen las denominadas dispersiones adhesivas reactivas latentes que, además de polímeros de poliuretano y catalizadores específicos, también contienen isocianatos alifáticos sólidos. Usando estos catalizadores específicos se acelera la reacción de curación de las capas adhesivas secas obtenidas a partir de las mismas. Debido a que la vida útil de dichas dispersiones reactivas latentes es, de todas las maneras, bastante larga (varía de días a semanas), el aumento de la misma no es una cuestión que sirva para dichas dispersiones. Por lo tanto, la enseñanza de dicha técnica anterior no puede transferirse a sistemas que implican isocianatos alifáticos líquidos.

La presente invención se basa, por lo tanto, en el objeto de proporcionar sistemas adhesivos basados en formulaciones acuosas que permitan lograr una vida útil lo más prolongada posible y que al mismo tiempo ya produzcan uniones adhesivas de fuerza elevada 24 horas después de la producción de la unión adhesiva y de almacenamiento de los sustratos pegados de este modo.

El objeto se logra mediante el asunto objeto de la invención.

La presente invención proporciona composiciones acuosas que comprenden

(a) al menos un polímero de poliuretano cristalino o semicristalino,

(b) al menos un poliisocianato con grupos isocianato unidos alifáticamente que es líquido a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 25 °C,

(c) al menos uno o más compuestos de elementos de los subgrupos 5 y 6 de la tabla periódica en los que el

elemento particular tiene un nivel de oxidación de al menos +4.

(d) opcionalmente sustancias auxiliares y aditivos adicionales,

5 caracterizadas porque el polímero de poliuretano cristalino o semicristalino (a) tiene un punto de fusión en el intervalo de entre 42 °C y 100 °C y una temperatura de transición vítrea en el intervalo de entre -100 °C y -10 °C, medidos por DSC según la norma DIN 65467 a una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

Preferentemente, las cantidades de (a) + (b) son de 20 a 99,9999 partes en peso, la cantidad de (c) es de 0,0001 a 5 partes en peso y la cantidad de (d) es 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) sea 100.

10 De modo particularmente preferentemente, las cantidades de (a) + (b) son de 40 a 99,999 partes en peso, la cantidad de (c) es de 0,001 a 5 partes en peso y la cantidad de (d) es de 0 a 59 partes en peso, con la condición de que la suma de las partes en peso de los componentes individuales (a) a (d) sea 100.

Preferentemente, la suma de las cantidades de (a) + (b) comprende de 70 a 99,5 partes en peso de (a) y de 0,5 a 30 partes en peso de (b), de modo particularmente preferente de 80 a 98 partes en peso de (a) y de 2 a 20 partes en peso de (b).

15 Preferentemente, las formulaciones acuosas según la invención son sistemas de dos componentes.

Se entiende que sistemas de dos componentes en el contexto de la presente invención significa sistemas en los que los componentes a) y b) deben almacenarse en recipientes separados debido a su reactividad. Los dos componentes se mezclan solo poco antes de su aplicación y después reaccionan, en general, sin activación adicional.

20 El polímero de poliuretano cristalino o semicristalino (a) tiene un punto de fusión en el intervalo entre 42 °C y 100 °C, de modo particularmente preferente en el intervalo entre 42 °C y 60 °C, de modo muy particularmente preferente en el intervalo de 45 °C y 52 °C y el polímero de poliuretano cristalino o semicristalino a) tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo entre -100 °C y -10 °C, de modo particularmente preferente en el intervalo entre -60 °C y -40 °C, medidos por DSC según la norma DIN 65467 a una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

25 Preferentemente, el polímero de poliuretano cristalino o semicristalino a) tiene un peso molecular promedio en peso M_w en el intervalo entre 20.000 y 250.000 g/mol, de modo particularmente preferente entre 30.000 y 220.000 g/mol, de modo muy particularmente preferente entre 50.000 y 200.000 g/mol.

El peso molecular promedio en peso se determina por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC/SEC) con dimetilacetamida como la fase móvil.

30 A este respecto, semicristalino o cristalino significa que en la medición por DSC según la norma DIN 65467 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min, el polímero de poliuretano tiene un punto máximo de fusión que corresponde a una entalpía de fusión en el intervalo de 106 J/g a 45 J/g, preferentemente en el intervalo de 10] J/g a 54 J/g y de modo muy particularmente preferente en el intervalo de 99 J/g a 63 J/g.

35 Se ha hallado, sorprendentemente, que compuestos de elementos de los subgrupos 5 y 6 de la tabla periódica en los que el elemento particular tiene un nivel de oxidación de al menos +4, solo tienen el efecto de aceleración adecuada de la reacción de reticulación de los compuestos a) y los compuestos b) si los compuestos a) están contruidos a partir de cadenas poliméricas cristalinas o parcialmente cristalinas.

Los polímeros de poliuretano a) cristalino o parcialmente cristalino contienen, por lo tanto, como componentes estructurales

40 A) uno o más poliesterpolioles difuncionales o con una funcionalidad superior a dos con un peso molecular promedio en número de 400 a 5.000 daltons, preferentemente de 1.000 a 3.000 daltons, de modo particularmente preferente de 1.500 a 2.500 daltons,

B) opcionalmente uno o más componente(s) difuncional(es) o con una funcionalidad superior a dos con un peso molecular promedio en número de 62 a 399 daltons,

45 C) al menos un componente que contenga grupos sulfonato y/o carboxilato y que además tenga al menos un grupo hidroxilo y/o amino reactivo con isocianato y que genere, de este modo, unidades estructurales sulfonato o, respectivamente, carboxilato terminales o laterales,

D) uno o más componente(s) di- o poliisocianato y

E) opcionalmente uno o más compuestos diamino y/o monoamino

50 F) opcionalmente otros compuestos reactivos con isocianato.

- Los poliésterpolioles A) difuncionales o con una funcionalidad superior a dos están basados en ácidos dicarboxílicos lineales y/o derivados de los mismos, tales como anhídridos, ésteres o cloruros de ácidos, y polioles alifáticos o cicloalifáticos, lineales o ramificados. Los ácidos dicarboxílicos elegidos del grupo que consiste en ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico y ácido dodecanodioico son particularmente preferentes y el ácido adípico es muy particularmente preferente como componente A). Estos se usan en cantidades de al menos el 80 % en moles, preferentemente del 85 al 100 % en moles, de modo particularmente preferente del 90 al 100 % en moles, en base a la cantidad total de todos los ácidos carboxílicos.
- También pueden usarse conjuntamente, opcionalmente, otros ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Ejemplos de dichos ácidos dicarboxílicos son ácido glutárico, ácido azelaico, ácido 1,4-, 1,3- o 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido tereftálico o ácido isoftálico. Estos se usan en cantidades de hasta un máximo del 20 % en moles, preferentemente del 0 al 15 % en moles, de modo particularmente preferente del 0 al 10 % en moles, en base a la cantidad total de todos los ácidos carboxílicos.
- Los componentes poliol preferentes para los poliésteres A) se eligen del grupo que consiste en monoetilenglicol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol y neopentilglicol, butano-1,4-diol y hexano-1,6-diol son particularmente preferentes como componente poliol, y el butano-1,4-diol es muy particularmente preferente. Estos se usan en cantidades de al menos el 80 % en moles, preferentemente del 90 al 100 % en moles, en base a la cantidad total de todos los polioles.
- También pueden usarse conjuntamente, opcionalmente, otros polioles alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Ejemplos de dichos polioles son dietilenglicol, ácido hidroxipiválico neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, pentano-1,5-diol, pentano-1,2-diol, nonano-1,9-diol, trimetilolpropano, glicerina o pentaeritritol. Estos se usan en cantidades de como máximo el 20 % en moles, preferentemente del 0 al 10 % en moles, en base a la cantidad total de todos los polioles.
- También son posibles mezclas de dos o más de dichos poliésteres A).
- Se usan preferentemente poliésteres A) basados en ácido adípico y 1,4-butanodiol o ácido adípico y 1,6-hexanodiol o ácido adípico y una mezcla de 1,6-hexanodiol y neopentilglicol.
- Como componentes estructurales B) son adecuados componentes poliol difuncionales o con una funcionalidad superior a dos con un peso molecular promedio en número de 62 a 399 daltons tales como, por ejemplo, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polilactonas o poliamidas.
- Otros componentes B) adecuados son los polioles alifáticos o cicloalifáticos, lineales o ramificados mencionados en A). Son componentes B) preferentes monoetilenglicol, butano-1,4-diol o hexano-1,6-diol. El butano-1,4-diol es particularmente preferente.
- Componentes C) adecuados que contienen grupos sulfonato o carboxilato son, por ejemplo, compuestos diamino o compuestos dihidroxilo que portan adicionalmente grupos sulfonato y/o carboxilato, tales como, por ejemplo, las sales de sodio, litio, potasio y amina terciaria del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, del ácido N-(3-aminopropil)-2-aminoetanosulfónico, del ácido N-(3-aminopropil)-3-aminopropanosulfónico, del ácido N-(2-aminoetil)-3-aminopropanosulfónico, de los análogos de ácidos carboxílicos, del ácido dimetilolpropiónico, del ácido dimetilolbutírico o de los productos de reacción en el sentido de una adición de Michael de 1 mol de diamina tal como por ejemplo 1,2-etanodiamino o isoforondiamina y 2 moles de ácido acrílico o ácido maleico.
- Son componentes C) preferentes N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfonato o dimetilolpropionato.
- Preferentemente, los ácidos se usan directamente en su forma salina como sulfonato o carboxilato. No obstante, también es posible añadir en primer lugar una parte, o la totalidad, del agente neutralizante necesario para la formación de sal durante o después de la preparación de los poliuretanos.
- Las aminas terciarias que son particularmente adecuadas y preferentes para la formación de sal son, por ejemplo, trietilamina, dimetilolciclohexilamina y etildiisopropilamina.
- También pueden usarse otras aminas para la formación de sal, tales como, por ejemplo, amoniaco, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, aminometilpropanol y también mezclas de las aminas mencionadas y también de otras aminas. Estas aminas se añaden de forma apropiada solo después de que los grupos isocianato hayan reaccionado en gran medida.
- También es posible usar otros agentes de neutralización para fines de neutralización tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio, potasio, litio o calcio.
- Son adecuados preferentemente como componentes estructurales D) compuestos orgánicos que tenga al menos dos grupos isocianato libres por molécula. Se usan preferentemente diisocianatos $Y(NCO)_2$, en los que Y representa un radical hidrocarburo alifático divalente que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático divalente que tiene de 6 a 15 átomos, un radical hidrocarburo aromático divalente que tiene de 6 a 15

átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático divalente que tiene de 7 a 15 átomos de carbono. Los diisocianatos se eligen de modo particularmente preferente del grupo que consiste en tetrametilen-diisocianato, metilpentametilen-diisocianato, hexametilen-diisocianato, dodecametilen-diisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2-diciclohexilpropano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, tetrametilxililen-diisocianato, p-xililen-diisocianato y p-isopropilideno-diisocianato y mezclas que consisten en estos compuestos.

También es posible, por supuesto, usar conjuntamente los poliisocianatos con la funcionalidad más elevada conocidos de por sí en la química del poliuretano o también poliisocianatos modificados conocidos de por sí, que, por ejemplo, contienen grupos carbodiimida, grupos alofonato, grupos isocianurato, grupos uretano y/o grupos biuret.

Los diisocianatos D) se eligen de modo muy particularmente preferente del grupo que consiste en hexametilen-diisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano y 4,4'-diisocianato-2,2-diciclohexilpropano y mezclas que consisten en estos compuestos.

Asimismo, son aún más preferentes como componente D) 2,4-diisocianatotolueno y 2,6-diisocianatotolueno y mezclas de los mismos.

Componentes estructurales D) aún más preferentes son mezclas de hexametilen-diisocianato y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano.

Como componente estructural E) son posibles compuestos monoamino primarios y/o secundarios y/o compuestos de diamino primarios y/o secundarios.

Como componente E) son preferentes monoaminas primarias y/o secundarias alifáticas y/o alicíclicas, tales como etilamina, dietilamina, las propil- y butil-aminas isoméricas, monoaminas alifáticas lineales superiores y monoaminas cicloalifáticas tales como ciclohexilamina. Otros ejemplos de componente E) son aminoalcoholes, es decir, compuestos que contienen grupos amino e hidroxilo en una molécula, tales como, por ejemplo, etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina y 2-propanolamina. También pueden usarse, por supuesto, mezclas de varios compuestos monoamino.

Los compuestos monoamino particularmente preferentes se eligen del grupo que consiste en dietilamina, etanolamina y dietanolamina. Es muy particularmente preferente la dietanolamina.

Los compuestos diamino particularmente preferentes se eligen del grupo que consiste en 1,2-etanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforondiamina), piperazina, 1,4-diaminociclohexano o bis-(4-aminociclohexil)-metano. Compuestos diamino que son también particularmente preferentes son compuestos diamino tales como, por ejemplo, 1,3-diamino-2-propanol, N-(2-hidroxietil)-etilendiamina y N,N-bis(2-hidroxietil)etilendiamina. También son posibles como componente E) dihidrazida, hidrazina e hidrato de hidrazina del ácido adípico. También pueden usarse como componente E) poliaminas, tales como dietilentriamina, en vez de un compuesto diamino.

Componentes F) preferentes que, opcionalmente, pueden usarse conjuntamente son, por ejemplo, alcoholes monohidroxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que tengan de 2 a 22 átomos de carbono, tales como etanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, isobutanol, alcohol bencílico, alcohol esteárico, 2-etilanol; poliéteres mono- o difuncionales que están basados en polímeros de óxido de etileno o copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno iniciados en alcoholes o aminas y que tienen acción hidrofílica, tales como, por ejemplo, poliéter LB 25 (Bayer Material Science AG; Alemania) o MPEG 750: metoxipoliethylenglicol, peso molecular de 750 g/mol (por ejemplo Pluriol® 750, BASF AG, Alemania); agentes de bloqueo que son habituales para grupos isocianato y que pueden escindir de nuevo a temperatura elevada, tales como, por ejemplo butanona-oxima, dimetilpirazol, caprolactama, malonatos, triazol, dimetiltriazol, terc-butilbencilamina y éster carboxiéflico de ciclopentanona; compuestos insaturados que contienen grupos accesibles para reacciones de polimerización, tales como, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, trisacilato de pentaeritritol y productos de reacción con funcionalidad hidroxilo de monoepóxidos, bisepóxidos y/o poliepóxidos con ácido acrílico o ácido metacrílico.

El poliuretano según la invención puede contener componentes F) en cantidades del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10 % en peso.

El contenido de grupos iónicos se encuentra entre 2 y 600 mmol por kg de sólido, preferentemente entre 10 y 400 mmol, de modo particularmente preferente entre 40 y 300 mmol por kg de sólido.

La presente invención proporciona también un procedimiento de preparación de la dispersión acuosa de poliuretano o de poliuretano-urea según la invención, caracterizado porque se hacen reaccionar componentes A), opcionalmente B), C), D) y opcionalmente F) en una reacción de una etapa o de varias etapas para dar un prepolímero con

funcionalidad isocianato, que se hace reaccionar subsiguientemente con, opcionalmente, componente E), C) y opcionalmente F) en una reacción en una etapa o en dos etapas y después se dispersa en o con agua, siendo posible eliminar por destilación una proporción o la totalidad del disolvente opcionalmente usado conjuntamente durante o después de la dispersión.

- 5 La preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano o poliuretano-urea según la invención se puede llevar a cabo en una o más etapas en una fase homogénea o, en el caso de una reacción de varias etapas, parcialmente en una fase dispersa. Una vez se ha llevado a cabo la poliadición completa o parcialmente, se lleva a cabo una etapa de dispersión, emulsión o disolución. Después de ello, se lleva a cabo opcionalmente otra poliadición o modificación en la fase dispersa. Pueden usarse todos los procedimientos conocidos de la técnica anterior para la producción, tales como procedimientos de emulsionante-fuerza de cizallamiento, de la acetona, de mezclado de prepolímeros, emulsión en fusión, de cetimina y de dispersión espontánea de sólidos o derivados de los mismos. Un resumen de estos procedimientos puede encontrarse en *Methoden der organische Chemie (Houben-Weyl, volúmenes complementarios y siguientes a la 4ª edición, volumen E20, H. Bartl y J. Falbe, Stuttgart, Nueva York, Thieme 1987, p. 1671-1682)*. Son preferentes los procedimientos de fusión-emulsión, de mezclado de prepolímeros y de la acetona. Es particularmente preferente el procedimiento de la acetona.

En principio, es posible pesar todos los componentes con funcionalidad hidroxilo y después añadir todos los componentes con funcionalidad isocianato y hacerlos reaccionar para dar un poliuretano con funcionalidad isocianato, que se hace reaccionar después con los componentes con funcionalidad amino. También es posible una preparación inversa, con introducción inicial del componente isocianato en el recipiente de reacción, la adición de los componentes con funcionalidad hidroxilo, la reacción para dar el poliuretano y después la reacción con los componentes con funcionalidad amino para dar el producto final.

De forma convencional, se introduce inicialmente en el reactor la totalidad o una porción de los componentes con funcionalidad hidroxilo A), opcionalmente B), opcionalmente C) y opcionalmente F) para la preparación de un prepolímero de poliuretano y la mezcla se diluye opcionalmente con un disolvente que sea miscible con agua pero inerte frente a grupos isocianato y después se homogeneiza. Después, el componente D) se dosifica a de temperatura ambiente a 120 °C y se prepara un poliuretano con funcionalidad isocianato. Esta reacción puede realizarse como una reacción de una etapa y también como una reacción de varias etapas. Puede llevarse a cabo una reacción en varias etapas, por ejemplo, introduciendo inicialmente el componente A) en el recipiente de reacción y después de la reacción con el componente con funcionalidad isocianato D), añadiendo un segundo componente B), que puede reaccionar después con una porción de los grupos isocianato aún presentes.

Los disolventes adecuados son, por ejemplo, acetona, metil-isobutil-cetona, butanona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, dipropilenglicoldimetiléter o 1-metil-2-pirrolidona, que pueden añadirse no solo al comienzo de la producción, sino opcionalmente también más tarde en porciones. Son preferentes la acetona y la butanona. Es posible llevar a cabo la reacción a presión normal o a presión elevada.

35 Para la preparación del prepolímero, las cantidades de los componentes con funcionalidad hidroxilo y opcionalmente amino que se usan son tales que se obtenga como resultado un índice característico de isocianato de 1,05 a 2,5, preferentemente de 1,15 a 1,85.

La reacción posterior, denominada alargamiento de cadena, del prepolímero con funcionalidad isocianato con otros componentes E) con funcionalidad hidroxilo y/o amino, preferentemente solo con funcionalidad amino, y opcionalmente C) y opcionalmente F) se lleva a cabo de modo que se elija un grado de conversión del 25 al 150, preferentemente del 40 al 85 % de los grupos hidroxilo y/o amino, en base al 100 % de grupos isocianato. El procedimiento se lleva a cabo añadiendo componente C) al comienzo y/o al final.

45 Para grados de conversión de más del 100 %, que son posibles pero menos preferentes, es apropiado hacer reaccionar en primer lugar todos los componentes que son monofuncionales en el sentido de la reacción de adición de isocianato con el prepolímero y después usar los componentes alargadores de cadena difuncionales o con una funcionalidad superior a dos para obtener una incorporación lo más completa posible de todas las moléculas alargadoras de cadena.

Se realiza un control del grado de conversión de forma convencional realizando un control del contenido de NCO de la mezcla de reacción. Para ello, pueden llevarse a cabo mediciones espectroscópicas, por ejemplo, espectros de infrarrojo o infrarrojo cercano, determinaciones del índice de refracción o análisis químicos, tales como valoraciones de muestras tomadas.

55 Para acelerar la reacción adición de isocianato pueden usarse catalizadores convencionales tales como los conocidos por el experto en la técnica para acelerar la reacción de NCO-OH. Son ejemplos trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, óxido de dibutilestaño, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño, bis-(2-etilhexanoato) de estaño u otros compuestos organometálicos.

El alargamiento de cadena de los prepolímeros con funcionalidad hidroxilo con componente C) y opcionalmente E) y opcionalmente F) puede llevarse a cabo antes de la dispersión, durante la dispersión o después de la dispersión. El alargamiento de cadena se lleva a cabo preferentemente antes de la dispersión. Si se usa componente C) como

componente alargador de cadena, es necesario el alargamiento de cadena con este componente antes de la etapa de dispersión.

El alargamiento de cadena se lleva a cabo de forma convencional a temperaturas de 10 a 100 °C, preferentemente de 25 a 60 °C.

- 5 La expresión alargamiento de cadena en el contexto de la presente invención también incluye, opcionalmente, las reacciones de componentes monofuncionales E) o también F) que actúan como terminadores de cadena como resultado de su monofuncionalidad y, por lo tanto, no producen un aumento sino una limitación del peso molecular.

10 Los componentes del alargamiento de cadena pueden añadirse a la mezcla de reacción en una forma diluida con disolventes orgánicos y/o con agua. La adición puede llevarse a cabo en forma de sucesión en cualquier secuencia deseada o simultáneamente mediante la adición de una mezcla.

Con el fin de preparar una dispersión de poliuretano, el prepolímero o bien se introduce en agua de dispersión, opcionalmente con fuerzas de cizallamiento altas, tales como, por ejemplo, agitación vigorosa, o bien, por el contrario, el agua de dispersión se añade con agitación al prepolímero. El alargamiento de cadena se puede llevar después a cabo, si este no ha tenido lugar ya en la fase homogénea.

- 15 El disolvente orgánico que se usa opcionalmente, por ejemplo acetona, se elimina por destilación durante y/o después de la dispersión.

A continuación se describe un procedimiento de preparación preferente:

20 Los componentes con funcionalidad OH A), opcionalmente B), opcionalmente C) y opcionalmente F) y opcionalmente disolvente se introducen inicialmente en el recipiente de reacción y se calientan a de 20 a 100 °C. El componente D) se dosifica lo más rápidamente posible con agitación. Usando la exotermia, la mezcla de reacción se agita a de 40 a 150 °C hasta que el contenido de isocianato alcance el valor teórico o sea ligeramente inferior a este. A este respecto, puede añadirse opcionalmente catalizador. La mezcla se diluye subsiguiente hasta un contenido de sólidos del 25 al 95, preferentemente del 30 al 80 % en peso mediante la adición de disolvente y el alargamiento de cadena se lleva a cabo después mediante la adición de los componentes con funcionalidad amino, diluidos con agua y/o disolvente, E), opcionalmente C) y/o opcionalmente F) a de 30 a 120 °C. Después de un tiempo de reacción de 2 a 60 minutos, se lleva a cabo la dispersión mediante la adición de agua destilada o mediante transferencia a agua destilada que se ha introducido inicialmente en el recipiente de dispersión y algo o la totalidad del disolvente usado se elimina por destilación durante o después de la etapa de dispersión. El procedimiento se lleva a cabo añadiendo componente C) al comienzo y/o al final.

- 30 La conversión de los ácidos sulfónicos o carboxílicos en sulfonatos o carboxilatos puede llevarse a cabo antes, durante o después del alargamiento de cadena. También puede llevarse a cabo antes de, o durante, la dispersión.

35 El componente poliisocianato (b) es cualquier poliisocianato orgánico deseado que tenga grupos isocianato libres unidos alifáticamente y que sea líquido a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 25 °C o que se diluya con disolventes para este fin. El componente poliisocianato (b) tiene una viscosidad a 23 °C de 10 a 15.000, preferentemente de 10 a 5.000 mPa.s. La viscosidad se determina por medio de un viscosímetro giratorio VT-500 de Haake según la norma DIN 53019.

El componente poliisocianato (b) es de modo particularmente preferente poliisocianatos o mezcla de poliisocianatos con grupos isocianato unidos exclusivamente alifáticamente que tienen (en promedio) una funcionalidad NCO entre 2,0 y 5,0 y una viscosidad a 23 °C de 10 a 2.000 mPa.s.

- 40 Son particularmente preferentes como componente b) poliisocianatos elegidos del grupo que consiste en isofofordiisocianato (Desmodur I), hexametildiisocianato (Desmodur H), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (Desmodur W, ω - ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H6XDI), triisocianatononano y XDI (1,3-bis(isocianatometil)benceno).

El componente b) también puede usarse como una mezcla con polisocianatos aromáticos, tales como tolueno-2,4-diisocianato.

- 45 Los diisocianatos mencionados pueden usarse opcionalmente como tales, pero generalmente se usan derivados de los diisocianatos. Derivados adecuados son poliisocianatos que contienen grupos biuret, isocianurato, uretdiona, uretano, imonooxadiazindiona, oxadiazintriona, carbodiimida, acilurea y alofanato.

50 El componente poliisocianato (b) puede, opcionalmente, estar modificado hidrofílicamente. Los poliisocianatos solubles o dispersables en agua pueden obtenerse, por ejemplo, mediante modificación con grupos carboxilato, sulfonato y/o poli(óxido de etileno) y/o grupos poli(óxido de etileno/poli(óxido de propileno)).

La hidrofiliación de los poliisocianatos es posible, por ejemplo, mediante reacción con cantidades en defecto de polieteralcoholes hidrofílicos monofuncionales. La preparación de dichos poliisocianatos hidrofiliados se describe, por ejemplo, en el documento EPA 0 540 985, p. 3, 1. 55 - p. 41.5. Los poliisocianatos descritos en el documento EP-A-0 959 087, p. 3 1. 39-51 que contienen grupos alofanato y se preparan mediante reacción de poliisocianatos

con bajo contenido en monómeros con poli(óxido de etileno)-polieteralcoholes en condiciones de alofanación son particularmente adecuados. La hidrofiliación externa mediante adición de emulsionantes también es posible.

5 El contenido de NCO del componente poliisocianato (b) usado, por ejemplo en el caso de los denominados polieteralofanatos (hidrofiliación por medio de un poliéter) puede variar del 5 - 25 % en peso. En el caso de una hidrofiliación con grupos de ácido sulfónico, pueden lograrse contenidos de NCO del 4 - 26 % en peso, entendiéndose que estas cifras son solo a modo de ejemplo.

10 Una porción, por ejemplo hasta un tercio de los grupos isocianato presentes en los componentes isocianato usados, también pueden bloquearse mediante componentes que son reactivos frente a isocianatos. En este caso, la reacción del componente isocianato bloqueado con otro polioliol puede tener lugar en una etapa posterior, para dar lugar a una reticulación adicional.

15 Agentes de bloqueo adecuados para estos poliisocianatos son, por ejemplo, alcoholes monohidroxílicos, tales como metanol, etanol, butanol, hexanol, ciclohexanol o alcohol bencílico, oximas, tales como acetoxima, metiletilcetoxima o ciclohexanone-oxima, lactamas, tales como ϵ -caprolactama, fenoles, aminas, tales como diisopropilamina o dibutilamina, dimetilpirazol o triazol, y éster dimetílico del ácido malónico, éster dietílico del ácido malónico o éster dibutílico del ácido malónico.

20 Se ha encontrado, sorprendentemente, que los compuestos de elementos de los subgrupos 5 y 6 de la tabla periódica en los que el elemento particular tiene un nivel de oxidación de al menos +4 aceleran la reacción entre los compuestos a) y b) de modo que, a la vez que se mantiene la vida útil elevada > 8 horas, la reacción de reticulación entre los compuestos a) y b) ha concluido ya después del almacenamiento a temperatura ambiente durante 24 horas.

Como compuestos (c) se usan preferentemente compuestos de elementos elegidos del grupo que consiste en vanadio, tantalio, molibdeno y wolframio.

25 Como componente (c) se usan de modo particularmente preferente compuestos elegidos del grupo que consiste en ácido molibdico, molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio, molibdato de tetrametilamonio, molibdato de tetraetilamonio, acetilacetato de molibdeno, tetrametilheptadionato dedióxido de molibdeno, wolframato de sodio, ortovanadato de litio, metavanadato de litio y sus modificaciones, ortovanadato de sodio, metavanadato de sodio y heptamolibdato de amonio.

30 Son particularmente preferente compuestos c) elegidos del grupo que consiste en molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio y otras sales molibdato de cationes mono-, di- o trivalentes y sales molibdato que tienen un catión orgánico, tal como, por ejemplo, amonio, tetrametilamonio, tetraetilfosfonio, etc.

Son aún más preferentes compuestos c) elegidos del grupo que consiste en molibdato de litio, molibdato de sodio y ácido molibdico.

35 Las cantidades de catalizador que se van a usar para los compuestos c) son muy reducidas. Generalmente, puede usarse una cantidad de compuesto activo de 1 a 50.000 ppm y es preferente un intervalo de 1 a 30.000 ppm, en base a todos los componentes de la composición acuosa. La actividad del catalizador es independiente de la naturaleza de esta adición. Así, puede añadirse directamente al agua. Como alternativa, también puede incorporarse a los componentes (a) y/o (b).

40 Las dispersiones tienen preferente un contenido de sólidos del 10 al 60 % en peso, de modo particularmente preferente del 25 al 60 % en peso y de modo muy particularmente preferente del 35 al 55 % en peso.

45 En función del peso molecular del componente (a) y de su contenido de grupos aniónicos o de grupos de ácido libres, en particular grupos sulfonato y/o carboxilato, los sistemas acuosos que comprenden los polímeros son dispersiones verdaderas, dispersiones dispersas coloidalmente o dispersas molecularmente, pero en general las denominadas "dispersiones parciales", es decir, sistemas acuosos que están dispersos parcialmente molecularmente y dispersos parcialmente coloidalmente.

Preferentemente, la formulación acuosa según la invención tiene una viscosidad en el intervalo entre 10 mPas y 20.000 mPas, de modo particularmente preferente en el intervalo entre 1.000 mPas y 5.000 mPas, de modo muy particularmente preferente en el intervalo entre 1.500 mPas y 2.500 mPas.

50 Preferentemente, la formulación acuosa según la invención tiene un pH en el intervalo entre 5 y 12, de modo particularmente preferente en el intervalo entre 6 y 11, de modo muy particularmente preferente en el intervalo entre 6 y 9.

La relación de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo (relación NCO-OH) del componente b) con respecto al componente a) puede abarcar un intervalo amplio. Los grupos isocianato se añaden preferentemente en exceso.

La invención también proporciona un procedimiento de preparación de las formulaciones acuosas según la invención

en el que la secuencia de la adición de los componentes del sistema adhesivo y de las sustancias auxiliares (a) a (d) puede variar según se desee.

La presente invención también proporciona sistemas adhesivos que comprenden una composición acuosa según la invención.

- 5 Los sistemas adhesivos según la invención se pueden usar por sí mismos o con los aglutinantes, las sustancias auxiliares y los aditivos conocidos en tecnología de recubrimientos y adhesivos, en particular emulsionantes o fotoestabilizantes, tales como absorbentes UV o aminas impedidas estéricamente (HALS), también agentes antioxidantes, cargas o sustancias auxiliares, por ejemplo agentes antisedimentación, antespumantes y/o humectantes, agentes de flujo, diluyentes reactivos, plastificantes, catalizadores, disolventes auxiliares y/o
- 10 espesantes y aditivos, tales como, por ejemplo, pigmentos, colorantes o agentes de mateado. También pueden añadirse resinas adherentes ("agentes adherentes"). Se entiende que resinas adherentes significa todas las resinas o polímeros naturales o sintéticos que como aditivos aumentan la adherencia, es decir, la propiedad de adherirse firmemente a superficies después de comprimir ligeramente de forma breve. Para lograr esto, las resinas adhesivas deben tener, entre otras propiedades, una compatibilidad adecuada con los polímeros. Los agentes adherentes por
- 15 sí mismos no necesitan tener adherencia. Agentes adherentes que se usan ampliamente son, entre otros, oligómeros de terpeno, resinas petroquímicas alifáticas y resinas de colofonio.

Los aditivos pueden añadirse a los sistemas adhesivos según la invención inmediatamente antes del procesamiento. No obstante, también es posible añadir al menos una porción de los aditivos antes, durante o después de dispersar el aglutinante.

- 20 Los sistemas adhesivos según la invención son adecuados para pegar cualesquiera sustratos deseados, tales como, por ejemplo, papel, cartulina, madera, textiles, metal, cuero o materiales minerales. Las composiciones adhesivas según la invención son adecuadas, además, para pegar materiales de caucho, tales como, por ejemplo, cauchos naturales o sintéticos, diversos plásticos, tales como poliuretanos, poli(acetato de vinilo) o poli(cloruro de vinilo), y polímeros termoplásticos, tales como policarbonato, poliamida, acrílico/butadieno/estireno y mezclas de los mismos.
- 25 Los sistemas adhesivos según la invención son de modo particularmente preferente adecuados para pegar materiales sintéticos o naturales tales como los que se usan, por ejemplo, en la producción de calzado, en particular de calzado deportivo. Dichos materiales son, por ejemplo, cuero, soles EVA (imprimados y no imprimados), caucho, poliuretanos, poliamidas y polieter-poliamidas (Pebax).

A continuación se ilustra la invención con ayuda de ejemplos.

30 **Ejemplos:**

- Dispereoll® U 54, dispersión de poliuretano de Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen; contenido en sólidos: aproximadamente el 50 % en peso; polímero reactivo con isocianato de cadenas de poliuretano lineales basado en un ácido adípico/butanodiol-poliéster con HDI / IPDI como el componente isocianato. La temperatura de transición vítrea del polímero de dispersión es -50 °C. La medición se realiza por medio de DSC. Según la medición por DSC,
- 35 la temperatura de desdoblamiento es de aproximadamente 48 °C.

Dispereoll® U 42, dispersión de poliuretano de Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen; contenido en sólidos: aproximadamente el 50 % en peso; polímero reactivo con isocianato de cadenas de poliuretano lineales basado en un ácido ftálico/hexanodiol-poliéster con HDI como el componente isocianato. La temperatura de transición vítrea del polímero de dispersión es aproximadamente -10 °C. La medición se realiza por medio de DSC.

40 **Descripción de los poliisocianatos modificados hidrofílicamente:**

Desmodur DN, isocianato reticulador modificado hidrofílicamente basado en trimero de HDI. Contenido de isocianato: aproximadamente el 20 %

Desmodur D XP 2725, isocianato reticulador modificado hidrofílicamente basado en trimero HDI / trimero TDI, contenido de compuesto activo = 85 %, contenido de isocianato: aproximadamente el 15,5 %

- 45 Tanemul FD- Líquido de Tanatex Chemicals B.V.: solución al 13 - 17 % en peso de alcohol esteárico-polglicoléter en agua, N° CAS: 68439-49-6

Formulaciones acuosas

1. 100 partes en peso de Dispercoll U 54
5 partes en peso de Desmodur DN
- 50 2. 100 partes en peso de Dispercoll U 54
3 partes en peso de molibdato de litio al 10 % en Tanemul FD-líquido

- 5 partes en peso de Desmodur DN
- 3. 100 partes en peso de Dispercoll U 54
 - 5 partes en peso de Desmodur D XP 2725
- 4. 100 partes en peso de Dispercoll U 54
- 5 3 partes en peso de molibdato de litio al 10 % en Tanemul FD-líquido
 - 5 partes en peso de Desmodur D XP 2725
- 5. 100 partes en peso de Dispercoll U 42
 - 3 partes en peso de molibdato de litio al 10 % en Tanemul FD-líquido
 - 5 partes en peso de Desmodur DN
- 10 6. 100 partes en peso de Dispercoll U 42
 - 3 partes en peso de molibdato de litio al 10 % en Tanemul FD-líquido
 - 5 partes en peso de Desmodur D XP 2725

Investigaciones

Medios de ensayo:

- 15 Especímenes de ensayo de madera de haya de 5 cm x 14 cm
- Películas de PVC de tipo Benelite (5 cm de anchura)

Preparación de la muestra:

- 20 La dispersión adhesiva se extiende sobre los especímenes de ensayo de madera de haya (superficie: 5 cm x 8 cm) mediante una rasqueta acanalada de 200 mm. Después de 1 hora en condiciones climáticas estándar (23 °C / 50 % de humedad atmosférica relativa), la capa adhesiva se seca completamente.

- 25 Después de ello, la película de PVC se dispone sobre el espécimen de ensayo de madera de haya recubierto con el adhesivo y el espécimen se dispone en una prensa de membrana calentada. El material compuesto se comprime a una presión de 400 kPa a una temperatura de placa caliente de 63 °C y 103 °C durante 10 s. Durante este periodo la temperatura de la capa adhesiva aumenta a un máximo de 55 °C y, respectivamente, un máximo de 77 °C. Después, el material compuesto se retira de la prensa de membrana y se almacena en condiciones climáticas estándar durante 24 horas.

Ensayo de resistencia al calor

- 30 El material compuesto se suspende en una cabina de calentamiento con temperatura controlada a 70 °C. Se cuelga un peso de 2,5 kg de la película de PVC de modo que la película pueda desprenderse de la superficie de madera de haya con un ángulo de 180°. Después de una hora, los especímenes de ensayo se retiran de la cabina de calentamiento y se determina la longitud que se ha desprendido en mm.

Resultados:

- 35 Las longitudes desprendidas [mm] se muestran en la tabla siguiente. En el caso de valores ≥ 80 , la película se desprende completamente dentro del periodo de duración del ensayo de 60 min.
- Los valores son en cada caso la media de dos mediciones individuales.

| Nº | Temperatura máxima en la capa adhesiva 55 °C | Temperatura máxima en la capa adhesiva 77 °C | |
|--|--|--|--------------------|
| 1 | > 80 | > 80 | comparación |
| 2 | < 5 | < 5 | según la invención |
| 3 | > 80 | > 80 | comparación |
| 4 | < 5 | < 5 | según la invención |
| 5 | > 80 | 60 | comparación |
| 6 | > 80 | 49 | comparación |
| (todos los datos en mm en longitud de desprendimiento) | | | |

Los valores muestran la reticulación muy rápida de la dispersión adhesiva según la invención con el polímero de dispersión de poliuretano parcialmente cristalino. La reacción de reticulación había finalizado después de 24 horas.

Las investigaciones de comparación con el adhesivo de dispersión sin molibdato de litio (Nº 1 y 3) no muestran una reacción de reticulación adecuada aún después de 24 horas.

- 5 La comparación con el poliuretano amorfo, polímero de dispersión (ejemplo de comparación 5 - 6) demuestra que con la aceleración de la reacción entre los poliisocianatos modificados hidrofílicamente y el polímero de poliuretano amorfo con el molibdato de litio no se obtiene la reticulación completa del polímero en un periodo de 24 horas después de la producción de la unión adhesiva.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones acuosas que comprenden
- 5 (a) al menos un polímero de poliuretano cristalino o semicristalino,
 (b) al menos un poliisocianato con grupos isocianato unidos alifáticamente que es líquido a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 25 °C,
 (c) al menos uno o más compuestos de elementos de los subgrupos 5 y 6 de la tabla periódica, en los que el elemento particular tiene un nivel de oxidación de al menos +4.
 (d) opcionalmente sustancias auxiliares y aditivos adicionales,
- 10 **caracterizadas porque** el polímero de poliuretano cristalino o semicristalino (a) tiene un punto de fusión en el intervalo de entre 42 °C y 100 °C y una temperatura de transición vítrea en el intervalo de entre -100 °C y -10 °C, medidos por DSC según la norma DIN 65467 a una velocidad de calentamiento de 10 K/min.
- 15 2. Composición acuosa según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el polímero de poliuretano cristalino o semicristalino tiene un peso molecular promedio en peso M_w en el intervalo de entre 20.000 g/mol y 250.000 g/mol.
3. Composición acuosa según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el poliuretano cristalino o semicristalino comprende como componentes
- 20 A) uno o más poliesterpolioles difuncionales o más que difuncionales con un peso molecular promedio en número de 400 a 5.000 daltons,
 B) opcionalmente uno o más componente(s) difuncional(es) o más que difuncionales con un peso molecular promedio en número de 62 a 399 daltons,
 C) al menos un componente que contenga grupos sulfonato y/o carboxilato y que además tenga al menos un grupo hidroxilo y/o amino reactivo con isocianato y que genere, por lo tanto, unidades estructurales sulfonato o, respectivamente, carboxilato terminales o laterales,
 25 D) uno o más componente(s) di- o poliisocianato y
 E) opcionalmente uno o más compuestos diamino y/o monoamino
 F) opcionalmente otros compuestos reactivos con isocianato.
- 30 4. Composición acuosa según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente (b) se elige del grupo que consiste en isoforon-diisocianato, hexametileno-diisocianato, bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, ω, ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano, trisocianatononano y 1,3-bis(isocianatometil)benceno.
- 35 5. Composición acuosa según la reivindicación 1, **caracterizada porque** se usan como componente (c) compuestos de elementos de los subgrupos 5 y 6 de la tabla periódica elegidos del grupo que consiste en vanadio, tantalio, molibdeno y wolframio.
- 40 6. Composición acuosa según la reivindicación 5, **caracterizada porque** se usan como componente (c) compuestos elegidos del grupo que consiste en ácido molibdico, molibdato de litio, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de rubidio, molibdato de cesio, molibdato de tetrametilamonio, molibdato de tetraetilamonio, acetilacetato de molibdeno, tetrametilheptadionato de dióxido de molibdeno, wolframato de sodio, ortovanadato de litio, metavanadato de litio, ortovanadato de sodio, metavanadato de sodio y heptamolibdato de amonio.
7. Composición acuosa según la reivindicación 6, **caracterizada porque** como componente (c) se usa molibdato de litio.
8. Uso de composiciones acuosas según una o más de las reivindicaciones 1 a 7 para la preparación de sistemas adhesivos.
- 45 9. Procedimiento de preparación de composiciones acuosas según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en la preparación de componentes (a) o (b) el componente (c) se introduce en el componente particular.
10. Sistema adhesivo que comprende una composición acuosa según una o más de las reivindicaciones 1 a 7.
- 50 11. Uso de sistemas adhesivos según la reivindicación 10 para el pegado de materiales elegidos del grupo que consiste en cuero, acetato de etilvinilo, caucho, poliuretano, poliamida y polieteramida.
12. Uso de sistemas adhesivos según la reivindicación 10 para pegar materiales elegidos del grupo que consiste en papel, cartón, madera, placas de fibra y poli(cloruro de vinilo).
13. Sustratos que han sido pegados con un sistema adhesivo según la reivindicación 10.