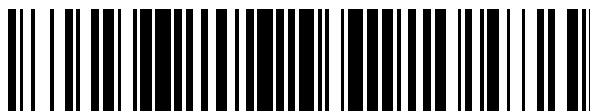


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 978**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C08G 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2013** **PCT/EP2013/072400**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014** **WO14067873**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2013** **E 13789221 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018** **EP 2912079**

54 Título: **Agente de recubrimiento para recubrimientos que pueden matearse**

30 Prioridad:

29.10.2012 EP 12190315

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

29.11.2018

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

SCHRINNER, MARC CLAUDIUS;
GEWISS, HEINZ-DIETMAR;
KLIPPERT, UWE y
MELCHORS, MARTIN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 691 978 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

Agente de recubrimiento para recubrimientos que pueden matearse

5 La presente invención se refiere a un agente de recubrimiento que es adecuado en particular para la producción de recubrimientos mate elásticos. Otros objetos de la invención son además un procedimiento para la preparación del agente de recubrimiento, el uso del agente de recubrimiento para la producción de un recubrimiento sobre un sustrato así como un recubrimiento que se puede obtener aplicando el agente de recubrimiento sobre un sustrato.

10 En el estado de la técnica, se describen sistemas poliméricos con cuya ayuda se pueden producir recubrimientos sobre sustratos que presentan una alta estabilidad mecánica y química. Tales sistemas se describen, por ejemplo, en el documento EP 1 418 192 A1. Los agentes de recubrimiento de este estado de la técnica son a base de resinas acuosas de poliuretano, que se pueden obtener mediante la reacción de policarbonatopolioles, poliisocianatos, y compuestos capaces de formar aniones con al menos dos grupos reactivos hacia los grupos isocianato.

15 El suministro de recubrimientos mate, y en particular mate intenso, con una alta flexibilidad o conformabilidad supone un problema en particular, debido a que la producción de valores de brillo muy bajos requiere el uso de cantidades correspondientemente altas de agentes de mateado. No obstante, altas concentraciones de agentes de mateado en los recubrimientos curados influyen en sus propiedades, por ejemplo, su flexibilidad y conformabilidad, de forma negativa (por ejemplo, se produce la formación de grietas). Para muchas aplicaciones, por tanto, son deseables recubrimientos que se puedan matearse fácilmente, es decir, que durante el mateado a valores de brillo muy bajos pierdan tan pocas de sus propiedades mecánicas como sea posible.

20 Los recubrimientos producidos con la ayuda de los agentes de recubrimiento conocidos por el documento EP 1 418 192 A1 no tienen una elasticidad suficiente en formulaciones muy mate; además, su capacidad de mateado es demasiado baja.

El objetivo de la presente invención era por tanto proporcionar un agente de recubrimiento con el que se pueden producir recubrimientos mate y al mismo tiempo muy elásticos. Los aglutinantes subyacentes deben presentar una muy buena capacidad de mateado.

25 Este objetivo se consigue mediante un agente de recubrimiento que comprende

a) una dispersión acuosa de un prepolímero hidroxifuncional, que se puede obtener mediante reacción de al menos los siguientes componentes:

- 30 i) un componente que presenta grupos hidroxilo, que comprende un policarbonatopolíol o se compone del mismo,
- ii) un poliésterpolíol que presenta grupos hidroxilo,
- iii) un poliisocianato que presenta grupos isocianato,
- iv) un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos hacia los grupos isocianato y al menos un grupo capaz de formar aniones,
- v) agua,

35 en el que los componentes i)-iii) y la relación de los componentes i)-iii) se seleccionan de tal manera que está presente un exceso de grupos hidroxilo con respecto a los grupos isocianato,

b) nanopartículas con un tamaño de partícula promedio en número de 5 a 100 nm, y

c) un reticulante que presenta al menos dos grupos reactivos hacia los grupos hidroxilo.

40 De forma sorprendente se ha comprobado que los recubrimientos aplicados sobre sustratos con ayuda de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención presentan una alta elasticidad al tiempo que tienen un nivel de brillo muy bajo. Por tanto, estos recubrimientos soportan la deformación mecánica, incluso con grandes expansiones, sin dañarse.

45 En el presente caso, por grupo reactivo hacia los grupos isocianato se entiende un grupo que es capaz de reaccionar con un grupo isocianato con la formación de un enlace covalente. Ejemplos de grupos reactivos hacia los grupos isocianato son los grupos hidroxilo y los grupos amina.

En el presente caso, por grupo capaz de formar aniones se entiende un grupo que puede cambiar del estado molecular al estado aniónico. Adecuados para este fin son, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos, ácido hidroximonocarboxílico o ácido dihidroximonocarboxílico.

50 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico,

ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico, ácido 2,2-dimetilsuccínico. Asimismo pueden ser adecuados los anhídridos correspondientes de estos ácidos.

- 5 Es también posible usar ácidos monocarboxílicos, tales como por ejemplo ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico. A condición de que la funcionalidad del poliol sea superior a 2. Se prefieren los ácidos alifáticos o aromáticos saturados. Estos son, por ejemplo, el ácido adípico o ácido isoftálico. Si se desea, también es posible usar pequeñas cantidades de ácido policarboxílico, tal como por ejemplo, ácido trimelítico.

- 10 Los ácidos hidroxicarboxílicos que sirven como reactivos en la preparación de los poliesterpolioles portan grupos hidroxilo terminales. Estos son, por ejemplo, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y otros ácidos correspondientes. Lactonas adecuadas son, por ejemplo, caprolactonas o butirolactonas.

De acuerdo con una primera forma de realización preferida de la invención, las nanopartículas presentan un tamaño de partícula promedio en número de 5 a 100 nm.

- 15 El tamaño de partícula promedio en número de las nanopartículas se puede determinar mediante microscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, ultracentrifugación analítica o espectroscopía de correlación fotónica.

Asimismo se prefiere que las nanopartículas presenten una superficie específica de 100 m²/g a 1000 m²/g, preferentemente de 200 a 500 m²/g y de manera especialmente preferente de 250 a 400 m²/g.

La superficie específica de las nanopartículas se puede determinar según el procedimiento BET (norma DIN ISO 9277:2003-05).

- 20 Además se prefiere que las nanopartículas sean nanopartículas inorgánicas.

- 25 Las nanopartículas pueden en particular comprender o componerse de dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de aluminio, dióxido de aluminio, dióxido de manganeso, óxido de manganeso, óxido de zinc, dióxido de zinc, óxido de cerio, dióxido de cerio, óxido de hierro, dióxido de hierro y/o carbonato de calcio. Además también se prefiere que las nanopartículas comprendan o se compongan de dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de aluminio, dióxido de aluminio, dióxido de manganeso, óxido de manganeso, óxido de zinc, dióxido de zinc, óxido de cerio, dióxido de cerio y/o carbonato de calcio. De manera especialmente preferente, pueden componerse de dióxido de silicio.

En un perfeccionamiento de la invención está previsto que el agente de recubrimiento comprende adicionalmente al menos un agente de mateado d).

- 30 Ejemplos de agentes de mateado adecuados son Acematt 3300, 3200 de Evonik, así como TS 100 y OK 412 de Evonik.

El componente i) que presenta grupos hidroxilo puede ser, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,3-, 1,4- y 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, trimetilhexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, bisfenol hidrogenado, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol y/o trimetilpentanodiol, trimetilopropano y/o glicerol.

- 35 Además se prefiere que el componente i) que presenta grupos hidroxilo sea diferente del componente ii). En este caso, "diferente de" preferentemente significa que los componentes i) e ii) presentan estructuras químicas diferentes.

El componente i) que presenta grupos hidroxilo comprende un policarbonatopoliole o se compone del mismo.

- 40 Los policarbonatos adecuados se pueden obtener, por ejemplo, mediante reacción de carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno con polioles, preferentemente dioles. Como dioles se pueden usar, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)-ciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, pero también dioles modificados con lactona. Se prefiere que el diol comprenda del 40 al 100 % en peso de hexanodiol, preferentemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol, de manera especialmente preferente los que, además de comprender grupos OH terminales, presentan grupos éter o grupos éster, por ejemplo, productos obtenidos por reacción de 1
- 45 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferentemente de 1 a 2 mol, de caprolactona o por eterificación de hexanodiol consigo mismo para formar di- o trihexilenglicol.

También se pueden usar los polieter-policarbonatodiolos descritos en el documento DE-A 37 17 060.

- 50 Los policarbonatopolioles preferentemente tienen una estructura lineal. No obstante, opcionalmente se pueden ramificar ligeramente mediante la incorporación de componentes polifuncionales, en particular polioles de bajo peso molecular. Para este fin son adecuados, por ejemplo, glicerol, trimetilopropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, trimetiletano, pentaeritritol, quitinol, manitol y sorbitol, metilglucósido o 1,3:4,6-dianhidrohexita.

También se prefiere que el policarbonatopoliol tenga un peso molecular promedio en peso de 500 a 3000 g/mol, preferentemente de 650 a 2500 g/mol y de manera especialmente preferente de 1000 a 2200 g/mol.

El peso molecular promedio en peso del policarbonatopoliol se puede determinar por medio de CPG (cromatografía de permeación en gel).

- 5 El poliesterpoliol ii) que presenta grupos hidroxilo puede ser en particular compuestos que tengan un peso molecular promedio en número M_n de 400 a 6000 Da y preferentemente de 600 a 3000 Da. Su índice de hidroxilo puede ascender a de 22 a 400, preferentemente de 50 a 300, y de manera especialmente preferente de 80 a 200 mg de KOH/g. La funcionalidad OH puede estar en el intervalo de 1,5 a 6, preferentemente de 1,8 a 3 y de manera especialmente preferente de 1,9 a 2,5.
- 10 Poliesterpolioles ii) que presentan grupos hidroxilo muy adecuados son los productos de policondensación, en sí conocidos, de di- así como opcionalmente poli(tri-, tetra-)oles y ácidos di- así como, opcionalmente, poli(tri-, tetra-)carboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también se pueden usar los anhídridos de ácidos policarboxílicos correspondientes o los ésteres de ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres. Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, prefiriéndose además el propanodiol o (1,4)butanodiol, prefiriéndose (1,6)hexanodiol, neopentilglicol o éster de neopentilglicol del ácido hidroxipiválico. Opcionalmente también se pueden usar de forma simultánea polioles tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o isocianurato de trishidroxietilo.
- 15 Ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico, ácido 2,2-dimetilsuccínico. Asimismo son adecuados los posibles anhídridos de estos ácidos. En el sentido de la presente invención, los anhídridos siempre están incluidos en el término "ácido".
- 20 También se pueden usar ácidos monocarboxílicos, tales como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico, siempre que la funcionalidad promedio del poliol sea superior a 2. Se prefieren ácidos alifáticos o aromáticos saturados tales como ácido adípico o ácido isoftálico. Opcionalmente también se pueden usar de forma simultánea cantidades más bajas de ácido policarboxílico, tal como ácido trimelítico.
- 25 Ácidos hidroxicarboxílicos que se pueden usar como reactivos en la preparación de un poliesterpoliol con grupos hidroxilo terminales son, por ejemplo, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Lactonas adecuadas son, por ejemplo, caprolactona o butirolactona.
- 30 Poliisocianatos iii) adecuados son, por ejemplo, diisocianatos en el intervalo de pesos moleculares de 140 a 400 con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente, tales como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianatometilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il) -benceno (TMXDI), 2,4- y -2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,5-diisocianatonaftaleno o mezclas arbitrarias de esos diisocianatos. Se da preferencia a poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado que únicamente tienen grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente. Se da preferencia particular a los poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano.
- 35 Además de estos diisocianatos simples, también son adecuados poliisocianatos que contienen heteroátomos en el resto que une los grupos isocianato y/o que tienen una funcionalidad de más de 2 grupos isocianato por molécula. Los primeros mencionados son, por ejemplo, los poliisocianatos que tienen una estructura uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, carbodiimida, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona, compuesta de al menos dos diisocianatos y preparada por modificación de diisocianatos alifáticos simples, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos; como ejemplo de un poliisocianato no modificado con más de 2 grupos isocianato por molécula, se puede mencionar, por ejemplo, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato).
- 40 El poliisocianato iii) puede comprender en particular un isocianato alifático, preferentemente un diisocianato alifático y de manera especialmente preferente al menos un compuesto seleccionado del grupo de hexametildiisocianato, isoforondiisocianato, 1-isocianato-4-[(4-isocianatociclohexil)metil]ciclohexano.
- 45 El compuesto iv) pueden ser un compuesto iónico o potencialmente iónico. Son ejemplos ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos y sus sales, tales como ácidos dihidroxicarboxílicos, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)- β , β -alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiaminopropil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin- β -etilsulfónico, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, el agente hidrofílicante de acuerdo con el Ejemplo 1
- 50
- 55

del documento EP-A 0 916 647 y sus sales de metales alcalinos y/o de amonio; el aducto de bisulfito sódico con poliétersulfonato de 2-buten-1,4-diol, o el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO_3 (por ejemplo, en el documento DE-A 2 446 440, páginas 5-9, fórmulas I-III). Compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos son aquellos que tienen grupos carboxi y/o carboxilato. Los compuestos iónicos preferidos en particular son los ácidos dihidroxicarboxílicos, en particular, ácidos α,α -dimetilolalcanoicos, tales como ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutírico, ácido 2,2-dimetilolpentanoico o ácido dihidroxisuccínico.

En la preparación del prepolímero hidroxifuncional a) además también se pueden hacer reaccionar de forma simultánea extensores de cadena de bajo peso molecular con un peso molecular en el intervalo de 60 a 400 Da y preferentemente de 62 a 200 Da y al menos dos grupos reactivos con el isocianato. Los extensores de cadena pueden ser, por ejemplo, polioles o poliaminas.

Los polioles adecuados como extensores de cadena pueden ser compuestos que tienen hasta 20 átomos de carbono por molécula, tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, dihidroxietil éter de hidroquinona, bisfenol A [2,2-bis(4-hidroxifenil)propano], bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano) y sus mezclas, así como trimetilolpropano, glicerina o pentaeritritol. También se pueden usar diolésteres tales como, por ejemplo, éster del ácido δ -hidroxibutil- ϵ -hidroxicaproico, éster del ácido ω -hidroxihexil- γ -hidroxibutírico, (β -hidroxietil) éster del ácido adipico o bis(β -hidroxietil) éster del ácido tereftálico.

Las poliaminas adecuadas para la extensión de la cadena son, por ejemplo, etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, la mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametilen-diamina, dietilentriamina, 1,3- y 1,4-xilendiamina, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y -1,4-xilendiamina y 4,4-diaminodiclohexilmetano, dimetiletilendiamina, hidrazina o dihidrazida del ácido adipico.

En la preparación del prepolímero hidroxifuncional a), también se puede hacer reaccionar simultáneamente un terminador de cadena. Estas unidades estructurales proceden, por ejemplo, de compuestos monofuncionales que son reactivos con grupos isocianato, tales como monoaminas, en particular monoaminas secundarias, o monoalcoholes. En este documento se puede hacer mención particular a la metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina o sus derivados sustituidos, amidoaminas de diaminas primarias y ácidos monocarboxílicos, monocetiminas de diaminas primarias, aminas primarias/terciarias, tales como, por ejemplo, N,N-dimetilaminopropilamina.

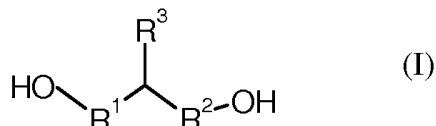
Para la resina de poliuretano también se pueden usar unidades que están localizadas en los extremos de la cadena y cubrirla. Estas unidades tienen su origen por una parte en los componentes monofuncionales reactivos con el isocianato, en particular monoaminas secundarias o monoalcoholes. Algunas de estas sustancias se mencionan a modo de ejemplo a continuación: metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina, o derivados sustituidos de los compuestos mencionados. Amidoaminas de mono y diaminas primarias, ácidos monocarboxílicos, monocetiminas de las diaminas primarias, aminas primarias/secundarias/terciarias, tales como, por ejemplo, N,N-dimetilaminopropilamina, metildimetilamina.

También son compuestos adecuados las sustancias que contienen átomos de hidrógeno activos, que pueden diferir en términos de reactividad entre los grupos isocianato. Estas son, por ejemplo, moléculas que además de contener un grupo amino primario, también contienen un grupo amino secundario o, además de contener un grupo OH, también contienen un grupo COOH o, además de contener un grupo amino (primario o secundario), también contienen grupos OH. Se da preferencia a compuestos que, además de contener un grupo amino (primario o secundario), también contienen grupos OH. Ejemplos de esas aminas primarias/secundarias son: 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano; ácidos mono-hidroxi-carboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido hidroxiacético, ácido láctico o ácido maleico, además de alcanolaminas tales como, por ejemplo, N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina, y, con preferencia correspondiente, dietanolamina, metildietanolamina. De esta manera es posible introducir grupos funcionales adicionales en el polímero.

Como terminadores de cadena también son adecuados los compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos de diferente reactividad hacia los grupos isocianato. Por ejemplo, estos son compuestos que, además de contener un grupo amino primario, también contienen grupos amino secundarios o, además de contener un grupo OH, también contienen grupos COOH o, además de contener un grupo amino (primario o secundario) también contienen grupos OH. Se da preferencia a compuestos que, además de contener un grupo amino (primario o secundario) también contienen grupos OH. Ejemplos de ello son aminas primarias/secundarias, tales como 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano; ácidos mono-hidroxicarboxílicos, tales como ácido hidroxiacético, ácido láctico o ácido málico, además de alcanolaminas tales como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina y, de forma especialmente preferente, dietanolamina. De esta manera es posible, además, introducir grupos funcionales en el

producto polimérico final.

Asimismo es posible para los compuestos que tienen una acción hidrofílica no iónica, por ejemplo, éteres de polioxiálqueno que tienen al menos un grupo hidroxilo o un grupo amino, que también se hagan reaccionar simultáneamente en la preparación del prepolímero hidroxifuncional a). Estos poliéteres contienen una cantidad del 30 % en peso al 100 % en peso de unidades estructurales derivadas de óxido de etileno. Se tienen en cuenta poliéteres con una estructura lineal con una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de la fórmula general (I)



en la que

- 10 R_1 y R_2 cada uno independientemente entre sí significa un resto alifático, cicloalifático o aromático divalente con 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por átomos de oxígeno y/o nitrógeno, y

R_3 representa un poliéter no terminado en hidroxilo o, preferentemente, un poliéter, en particular un resto de óxido de polietileno terminado en alcoxi.

- 15 La reacción de uretanización en la preparación del prepolímero se puede llevar a cabo a temperaturas de 0 °C a 140 °C, dependiendo de la reactividad del poliisocianato usado. Para acelerar la reacción de uretanización, se pueden usar catalizadores adecuados conocidos por el experto en la materia para acelerar la reacción de NCO-OH. Son ejemplos aminas terciarias tales como, por ejemplo, trietilamina, compuestos de organoestaño tales como por ejemplo, óxido de dibutylestaño, dilaurato de dibutylestaño o bis(2-etilhexanoato) de estaño u otros compuestos organometálicos.

- 20 Los compuestos adecuados como reticulantes son los productos de condensación de melamina-formaldehído o urea-formaldehído, como se describe, por ejemplo, en D.H. Solomon, The Chemistry of Organic Filmformers, páginas 235 y siguientes, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1967. No obstante, las resinas de melamina también se pueden sustituir total o parcialmente por otras resinas de amina como se describe, por ejemplo, en Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Vol. 14/2, Parte 2, 4ª Edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, páginas 319 y siguientes.

- 25 Otras resinas de reticulación adecuadas son poliisocianatos bloqueados a base de, por ejemplo, isoforonadiisocianato, hexametildisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, bis-(4-isocianatociclohexil)metano, 1,3-diisocianatobenceno, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianato-1-metilbenceno, 1,3-diisocianato-2-metilbenceno, 1,3-bis-isocianato-metilbenceno, 2,4-bis-isocianatometil-1,5-dimetilbenceno, bis-(4-isocianatofenil)propano, tris-(4-isocianatofenil)metano y/o trimetil-1,6-diisocianatohexano.

- 30 También existen aductos de isocianato bloqueados adicionales tales como, por ejemplo, poliisocianatos de biuret a base de 1,6-diisocianatohexano; poliisocianatos de isocianurato a base de 1,6-diisocianatohexano; o aductos de poliisocianato modificados con uretano preparados a partir de toluen-2,4- y/o -2,6-diisocianato o isoforondisocianato y componentes polihidroxílicos de bajo peso molecular (tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, propanodiol o butanodiol isoméricos o mezclas de esos componentes polihidroxílicos), en los que el grupo isocianato del aducto de poliisocianato está bloqueado.

Agentes de bloqueo adecuados para estos poliisocianatos son alcoholes monofuncionales, tales como metanol, etanol, butanol, hexanol y alcohol bencílico; oximas tales como acetoxima y metil etil cetoxima; lactamas tales como epsilon-caprolactama; fenol; y componentes CH-ácidos tales como, por ejemplo, malonato de dietilo.

- 40 Los reticulantes adecuados también son reticulantes de poliisocianato, resinas de amida- y amina-formaldehído, resinas fenólicas, resinas de aldehído y resinas de cetona, tales como, por ejemplo, resina de fenol-formaldehído, resoles, resinas de furano, resinas de urea, resinas de éster carbámico, resinas de triazina, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, resinas de cianamida, resinas de anilina, como se describe en "Lackharze", D. Stoye, W. Freitag, Carl Hanser Verlag, München, 1996.

- 45 En una forma de realización preferida, el reticulante c) puede presentar como grupos reactivos hacia hidroxilo al menos dos grupos isocianato.

- 50 Reticulantes funcionalizados con isocianato adecuados son, por ejemplo, poliisocianatos hidrófobos o hidrofílicos de baja viscosidad que tienen grupos isocianato libres, a base de isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, de manera especialmente preferente a base de isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, debido a que de esta manera es posible establecer un nivel de resistencia en la película de recubrimiento particularmente alto. La ventaja de la dispersión de aglutinante en esta invención se obtiene en particular junto con estos reticulantes. Si fuera necesario, también se pueden usar los poliisocianatos en forma de mezcla del poliisocianato y pequeñas

cantidades de disolventes inertes o mezclas de disolventes inertes – con el fin de reducir el nivel de viscosidad. Asimismo, como componente de reticulación se pueden usar triisocianatononanos, por sí mismos o en mezclas con otros.

También es ventajoso que el reticulante c) presente una viscosidad a 23 °C de 10 a 10.000 mPas.

- 5 La viscosidad del reticulante se puede determinar de acuerdo con la norma DIN 53019 con un gradiente de cizalladura de 40 s⁻¹.

Además de los efectos anteriormente mencionados, el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención presenta una alta estabilidad de almacenamiento.

- 10 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, en el que en una primera etapa se prepara la dispersión acuosa a), en una segunda etapa se prepara una mezcla de la dispersión acuosa a) y de las nanopartículas b), y en una tercera etapa se añade el reticulante a la mezcla.

Asimismo, es objeto de la invención el uso del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención para producir un recubrimiento sobre un sustrato, en particular sobre un sustrato de plástico.

- 15 Aún otro objeto de la invención es un recubrimiento que se puede obtener aplicando el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención sobre un sustrato, en particular sobre un sustrato de plástico.

La invención se explicará en detalle a continuación por medio de ejemplos.

Procedimientos

A menos que se indique lo contrario, todos los datos en % se refieren al peso.

- 20 Las mediciones de la viscosidad se llevaron a cabo en un viscosímetro de cono y placa de acuerdo con la norma DIN 53019 con un gradiente de cizalladura de 40 s⁻¹.

El índice de acidez se determinó de acuerdo con la norma DIN 53402 (mg de KOH/g de muestra, valoración con 0,1 mol/litro de solución de NaOH).

- 25 El contenido de sólidos se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3251 (procedimiento de capa densa: tapa, 1 g de muestra, 1 hora a 125 °C, horno de convección).

El índice de OH se determinó de acuerdo con la norma DIN 53240 (mg de KOH/g de muestra, acetilación, hidrólisis, valoración con 0,1 mol/litro de NaOH).

El valor de pH se midió de acuerdo con el Patrón internacional ISO 976.

- 30 El peso molecular (M_n, M_w) se determinó por medio de CPG (cromatografía de permeación en gel). Las muestras se sometieron a ensayo de acuerdo con la norma DIN 55672-1 con tetrahidrofurano como disolvente de elución. M_n (UV) = peso molecular promedio en número (CPG, detección UV), resultado en g/mol; M_w (UV) = peso molecular promedio en peso (CPG, detección UV), resultado en g/mol.

El tamaño medio de partícula se midió por medio de espectroscopía de correlación láser.

Sustancias

- 35 Desmorapid SO: octoato de Sn (II)

Desmodur W: Diisocianatodihexilmetano (H12-MDI)

Desmodur H: Hexametildiiisocianato (HDI)

Tanafoam DNE 01: antiespumante; mezcla de ésteres de ácidos grasos y sales de ácidos carboxílicos de hidrocarburos de mayor valencia, Tanatex, DE

- 40 BYK 348: Tensioactivo de siloxano modificado con poliéter, BYK, DE

Aquacer 110 RC 1174: Aditivo de cera, BYK, DE

Tego Wet KL245: Copolímero de polietersiloxano, Evonik, DE

Sillitin Z 86: Carga de arcilla, Hoffmann Mineral, DE

Acematt 3300: Sílice pirógena modificada, Evonik, DE

Desmodur® N 3600: Trímero de HDI

Bayhydur® XP 2655: Poliisocianato alifático hidrofílico a base de HDI

MPA: Acetato de metilpropilo (acetato de 1-metoxi-2-propanol)

Makrofol: Película termoplástica de policarbonato, Bayer MaterialScience, DE

5 Ejemplos (agentes de recubrimiento)

• Aglutinantes

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

Se pesaron 1281 g de anhídrido ftálico, 5058 g de ácido adípico, 6387 g de 1,6-hexanodiol y 675 g de neopentilglicol en un recipiente de reacción de 15 litros con un agitador, un dispositivo de calentamiento y un separador de agua con un dispositivo de enfriamiento, y la mezcla se calentó a 140 °C en el transcurso de una hora, bajo nitrógeno. En el transcurso de otras 9 horas, la mezcla se calentó a 220 °C y se condensó a esta temperatura hasta que se alcanzó un índice de acidez inferior a 3. La resina de poliéster obtenida de esta manera tenía una viscosidad (determinada como el tiempo de escurrimiento de una solución al 80 % del poliéster en acetato de metoxipropilo en un vaso de precipitados DIN 4 a 23 °C) de 54 segundos y un índice de OH de 160 mg de KOH/g.

Se dispusieron 2628 g del poliéster descrito anteriormente, en una atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de reacción de 6 litros con un dispositivo de enfriamiento, calentamiento y agitación y, junto con 2557 g de un poliester carbonatodiol lineal que presenta un peso molecular promedio en número de 2000, 280 g de ácido dimetilolpropiónico, 415 g de trimetilolpropano y 8,8 g de octoato de estaño (II), se calentaron a 130 °C y se homogeneizó durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se enfrió a 80 °C, se añadieron 1120 g de hexametildisocianato con agitación vigorosa, se calentó a 140 °C (usando el calor de reacción), y la mezcla se mantuvo a esa temperatura hasta que no se detectó ningún grupo NCO.

El poliuretano así obtenido se enfrió a continuación a 90 °C-100 °C, se añadieron 102 g de dimetiletanolamina (grado de neutralización del 70 %), y la mezcla se homogeneizó. A continuación se llevó a cabo el procesamiento posterior de la resina hasta una dispersión, con agitación vigorosa, a una temperatura de 70 °C-80 °C por medio de agua desmineralizada.

En el transcurso de 10 minutos, se añadió una dispersión de nanopartículas de dióxido de silicio al 30 % en peso aproximadamente a la dispersión así obtenida. A continuación se llevó a cabo la homogeneización a 40 °C en el transcurso de una hora.

La dispersión así obtenida tenía un contenido de sólidos del 48,6 % en peso, un índice de acidez de 15,3, una viscosidad de 1040 mPas, un valor de pH de 7,7 y un tamaño medio de partícula de 166 nm.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

Se pesaron 1190 g de anhídrido ftálico, 5005 g de ácido adípico, 6337 g de 1,6-hexanodiol y 635 g de neopentilglicol en un recipiente de reacción de 15 litros con un agitador, un dispositivo de calentamiento y un separador de agua con un dispositivo de enfriamiento, y la mezcla se calentó hasta 140 °C en el transcurso de una hora, bajo nitrógeno. En el transcurso de otras 9 horas, la mezcla se calentó a 220 °C y se condensó a esta temperatura hasta que se alcanzó un índice de acidez inferior a 3. La resina de poliéster obtenida de esta manera tenía una viscosidad (determinada como el tiempo de escurrimiento de una solución al 80 % del poliéster en acetato de metoxipropilo en un vaso de precipitados DIN 4 a 23 °C) de 54 segundos y un índice de OH de 157 mg de KOH/g.

Se dispusieron 2565 g del poliéster descrito anteriormente, en una atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de reacción de 6 litros con un dispositivo de enfriamiento, calentamiento y agitación y, junto con 2493 g de un poliester carbonatodiol lineal que presenta un peso molecular promedio en número de 2000, 272 g de ácido dimetilolpropiónico, 409 g de trimetilolpropano y 8,5 g de octoato de estaño (II), se calentaron a 130 °C y se homogeneizó durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se enfrió a 80 °C, se añadieron 1050 g de hexametildisocianato con agitación vigorosa, se calentó a 140 °C (usando el calor de reacción), y la mezcla se mantuvo a esa temperatura hasta que no se detectó ningún grupo NCO.

El poliuretano así obtenido se enfrió a continuación a 90 °C-100 °C, se añadieron 93 g de dimetiletanolamina (grado de neutralización del 70 %), y la mezcla se homogeneizó. A continuación se llevó a cabo el procesamiento posterior de la resina hasta una dispersión, con agitación vigorosa, a una temperatura de 70 °C-80 °C por medio de agua desmineralizada.

En el transcurso de 10 minutos, se añadió una dispersión de nanopartículas de dióxido de silicio al 30 % en peso aproximadamente a la dispersión así obtenida. A continuación se llevó a cabo la homogeneización a 40 °C en el transcurso de una hora.

La dispersión así obtenida tenía un contenido de sólidos del 47,1 % en peso, un índice de acidez de 14,9, una viscosidad de 1006 mPas, un valor de pH de 7,6 y un tamaño medio de partícula de 158 nm.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

5 Se pesaron 1346 g de anhídrido ftálico, 5107 g de ácido adípico, 6439 g de 1,6-hexanodiol y 706 g de neopentilglicol en un recipiente de reacción de 15 litros con un agitador, un dispositivo de calentamiento y un separador de agua con un dispositivo de enfriamiento, y la mezcla se calentó hasta 140 °C en el transcurso de una hora, bajo nitrógeno. En el transcurso de otras 9 horas, la mezcla se calentó a 220 °C y se condensó a esta temperatura hasta que se alcanzó un índice de acidez inferior a 3. La resina de poliéster obtenida de esta manera tenía una viscosidad (determinada como el tiempo de escurrimiento de una solución al 80 % del poliéster en acetato de metoxipropilo en un vaso de precipitados DIN 4 a 23 °C) de 54 segundos y un índice de OH de 166 mg de KOH/g.

10 Se dispusieron 2716 g del poliéster descrito anteriormente, en una atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de reacción de 6 litros con un dispositivo de enfriamiento, calentamiento y agitación y, junto con 2643 g de un poliester carbonatodiol lineal que presenta un peso molecular promedio en número de 2000, 294 g de ácido dimetilolpropiónico, 457 g de trimetilolpropano y 9,1 g de octoato de estaño (II), se calentaron a 130 °C y se homogeneizó durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se enfrió a 80 °C, se añadieron 1205 g de hexametildiisocianato con agitación vigorosa, se calentó a 140 °C (usando el calor de reacción), y la mezcla se mantuvo a esa temperatura hasta que no se detectó ningún grupo NCO.

15 El poliuretano así obtenido se enfrió a continuación a 90 °C-100 °C, se añadieron 117 g de dimetiletanolamina (grado de neutralización del 70 %), y la mezcla se homogeneizó. A continuación se llevó a cabo el procesamiento posterior de la resina hasta una dispersión, con agitación vigorosa, a una temperatura de 70 °C-80 °C por medio de agua desmineralizada.

20 En el transcurso de 10 minutos, se añadió una dispersión de nanopartículas de dióxido de silicio al 30 % en peso aproximadamente a la dispersión así obtenida. A continuación se llevó a cabo la homogeneización a 40 °C en el transcurso de una hora.

25 La dispersión así obtenida tenía un contenido de sólidos del 49,8 % en peso, un índice de acidez de 15,9, una viscosidad de 1106 mPas, un valor de pH de 7,9 y un tamaño medio de partícula de 173 nm.

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención)

30 Se pesaron 1281 g de anhídrido ftálico, 5058 g de ácido adípico, 6387 g de 1,6-hexanodiol y 675 g de neopentilglicol en un recipiente de reacción de 15 litros con un agitador, un dispositivo de calentamiento y un separador de agua con un dispositivo de enfriamiento, y la mezcla se calentó hasta 140 °C en el transcurso de una hora, bajo nitrógeno. En el transcurso de otras 9 horas, la mezcla se calentó a 220 °C y se condensó a esta temperatura hasta que se alcanzó un índice de acidez inferior a 3. La resina de poliéster obtenida de esta manera tenía una viscosidad (determinada como el tiempo de escurrimiento de una solución al 80 % del poliéster en acetato de metoxipropilo en un vaso de precipitados DIN 4 a 23 °C) de 54 segundos y un índice de OH de 160 mg de KOH/g.

35 Se dispusieron 585 g del poliéster descrito anteriormente, en una atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de reacción de 3 litros con un dispositivo de enfriamiento, calentamiento y agitación y, junto con 570 g de un poliester carbonatodiol lineal que presenta un peso molecular promedio en número de 2000, 60 g de ácido dimetilolpropiónico, 45 g de trimetilolpropano y 1,9 g de octoato de estaño (II), se calentaron a 130 °C y se homogeneizó durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se enfrió a 80 °C, se añadieron 240 g de hexametildiisocianato con agitación vigorosa, se calentó a 140 °C (usando el calor de reacción), y la mezcla se mantuvo a esa temperatura hasta que no se detectó ningún grupo NCO.

40 El poliuretano así obtenido se enfrió a continuación a 90 °C-100 °C, se añadieron 102 g de dimetiletanolamina (grado de neutralización del 70 %), y la mezcla se homogeneizó. A continuación se llevó a cabo el procesamiento posterior de la resina hasta una dispersión, con agitación vigorosa, a una temperatura de 70 °C-80 °C por medio de agua desmineralizada.

45 La dispersión así obtenida tenía un contenido de sólidos del 53,6 % en peso, un índice de acidez de 18,3, una viscosidad de 2360 mPas, un valor de pH de 7,5 y un tamaño medio de partícula de 104 nm.

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención)

50 Se pesaron 1281 g de anhídrido ftálico, 5058 g de ácido adípico, 6387 g de 1,6-hexanodiol y 675 g de neopentilglicol en un recipiente de reacción de 15 litros con un agitador, un dispositivo de calentamiento y un separador de agua con un dispositivo de enfriamiento, y la mezcla se calentó hasta 140 °C en el transcurso de una hora, bajo nitrógeno. En el transcurso de otras 9 horas, la mezcla se calentó a 220 °C y se condensó a esta temperatura hasta que se alcanzó un índice de acidez inferior a 3. La resina de poliéster obtenida de esta manera tenía una viscosidad (determinada como el tiempo de escurrimiento de una solución al 80 % del poliéster en acetato de metoxipropilo en un vaso de precipitados DIN 4 a 23 °C) de 54 segundos y un índice de OH de 160 mg de KOH/g.

Se dispusieron 2808 g del poliéster descrito anteriormente, en una atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de reacción de 6 litros con un dispositivo de enfriamiento, calentamiento y agitación y, junto con 145 g de ácido dimetilolpropiónico, 86 g de trimetilolpropano y 4,5 g de octoato de estaño (II), se calentaron a 130 °C y se homogeneizó durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se enfrió a 80 °C, se añadieron 580 g de hexametilendiisocianato con agitación vigorosa, se calentó a 140 °C (usando el calor de reacción), y la mezcla se mantuvo a esa temperatura hasta que no se detectó ningún grupo NCO.

El poliuretano así obtenido se enfrió a continuación a 90 °C-100 °C, se añadieron 68 g de dimetiletanolamina (grado de neutralización del 70 %), y la mezcla se homogeneizó. A continuación se llevó a cabo el procesamiento posterior de la resina hasta una dispersión, con agitación vigorosa, a una temperatura de 70 °C-80 °C por medio de agua desmineralizada.

En el transcurso de 10 minutos, se añadió una dispersión de nanopartículas de dióxido de silicio al 30 % en peso aproximadamente a la dispersión así obtenida. A continuación se llevó a cabo la homogeneización a 40 °C en el transcurso de una hora.

La dispersión así obtenida tenía un contenido de sólidos del 47,1 % en peso, un índice de acidez de 19,9, una viscosidad de 1610 mPas, un valor de pH de 7,8 y un tamaño medio de partícula de 115 nm.

Se demostró que la dispersión resultante se había vuelto sólida después de un mes y por consiguiente no se pudo someter a investigaciones posteriores en cuanto a las propiedades de mateado del agente de recubrimiento a preparar a partir de la misma.

• Producción de laca

Componentes Parte I	Cantidad en % en base a la resina sólida	A Dispersión del Ejemplo 1	B Dispersión del Ejemplo 4
Aglutinante		45,08	51,47
Agua desmineralizada		28,57	24,12
Tanafoam DNE® 01, tal y como se suministra	0,6	0,18	0,17
BYK® 348, tal y como se suministra	1	0,30	0,28
Tego-Wet® KL 245, 50 % en H ₂ O	1,5	0,44	0,42
Aquacer® 513, tal y como se suministra	4,3	1,27	1,20
Sillitin® Z 86	15	4,43	4,18
Talkum IT extra	12	3,54	3,35
Pasta de negro de carbón, 40 % en H ₂ O	12,6	3,72	3,52
Agente de mateado Acematt® 3300	8	2,36	2,23
		89,88	90,94
Componentes Parte II	Cantidad		
Desmodur® N 3600	70		
Bayhydur® XP 2655	30		
Relación de los dos agentes de curación (75 % en acetato de 1-metoxi-2-propilo)		10,12	9,06
		100,00	100,00
Composición en %			
Aglutinante		29,5	27,9
Agua		54,2	56,8
Co-disolvente		2,5	2,3
Pigmentos/Aditivos		11,8	11,2
Aditivos		2,0	1,9
		100,0	100,0
Relación de NCO/OH		1,5	1,5

Ensayo técnico de aplicación

Para examinar el perfil técnico de laca, se aplicaron lacas acuosas 2K (Ejemplos A y B) sobre placas de Makrofol, en cada caso mediante pulverización. La película de laca seca a continuación se sometió a estudio con respecto a los valores de brillo y propiedades hápticas/de elasticidad.

Lote	Brillo* (20°/60°/85°)	Propiedades hápticas/de elasticidad**
Del Ejemplo A	0/0,3/2,8	3
Del Ejemplo B	0,2/2,2/3,9	4
* Medición del brillo/turbidez: reflectómetro (turbidez/brillo), Byk-Gardner tipo 2.8 ** Escala 1-5 (muy buena-mala): medición del efecto de la sensación de suavidad, o elasticidad, de una superficie. Cuanto más suave es un recubrimiento, mejor es su clasificación.		

De estos resultados es evidente que se pueden producir películas significativamente más mate en el caso de los recubrimientos basados en el Ejemplo A. Además, también se demuestra que A proporciona recubrimientos significativamente más elásticos.

REIVINDICACIONES

1. Agente de recubrimiento que comprende:

a) una dispersión acuosa de un prepolímero hidroxifuncional, que se puede obtener mediante reacción de al menos los siguientes componentes:

- 5 i) un componente que presenta grupos hidroxilo, que comprende un policarbonatopoliol o se compone del mismo,
- ii) un poliésterpolioliol que presenta grupos hidroxilo,
- iii) un poliisocianato que presenta grupos isocianato,
- 10 iv) un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos hacia los grupos isocianato y al menos un grupo capaz de formar aniones,
- v) agua,

en donde los componentes i)-iii) y la relación de los componentes i)-iii) se seleccionan de tal manera que está presente un exceso de grupos hidroxilo con respecto a los grupos isocianato,

b) nanopartículas inorgánicas con un tamaño de partícula numérico medio de 5 a 100 nm, y

15 c) un reticulante que presenta al menos dos grupos reactivos hacia los grupos hidroxilo.

2. Agente de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las nanopartículas presentan una superficie específica de 100 m²/g a 1000 m²/g, preferentemente de 200 a 500 m²/g y de manera especialmente preferente de 250 a 400 m²/g.

3. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** las nanopartículas se componen de dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de aluminio, dióxido de aluminio, dióxido de manganeso, óxido de manganeso, óxido de zinc, dióxido de zinc, óxido de cerio, dióxido de cerio, óxido de hierro, dióxido de hierro, carbonato de calcio y de manera especialmente preferente de dióxido de silicio.

4. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** adicionalmente comprende al menos un agente de mateado d).

5. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el policarbonatopoliol presenta un peso molecular numérico medio de 500 a 3000 g/mol, preferentemente de 650 a 2500 g/mol, y de manera especialmente preferente de 1000 a 2200 g/mol.

6. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el poliisocianato iii) comprende un isocianato alifático, preferentemente un diisocianato alifático y de manera especialmente preferente al menos un compuesto seleccionado del grupo de hexametilendiisocianato, isofofondiisocianato, 1-isocianato-4-[(4-isocianatociclohexil)metil]ciclohexano.

7. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el reticulante c) presenta como grupos reactivos hacia hidroxilo al menos dos grupos isocianato.

8. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el reticulante c) presenta una viscosidad a 23 °C de 10 a 10.000 mPas.

9. Procedimiento para la preparación de un agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** en una primera etapa se prepara la dispersión acuosa a), en una segunda etapa se prepara una mezcla de la dispersión acuosa a) y de las nanopartículas b), y en una tercera etapa se añade el reticulante a la mezcla.

10. Uso de un agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, para producir un recubrimiento sobre un sustrato.

11. Uso según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el sustrato es un sustrato de plástico.

12. Recubrimiento que se puede obtener aplicando un agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8 sobre un sustrato.

13. Recubrimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** el sustrato es un sustrato de plástico.