

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 825 903**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/48** (2006.01)

**C09D 4/06** (2006.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2017 E 17180951 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2020 EP 3428199**

54 Título: **Una composición de revestimiento que se cura con radiación para mejorar las propiedades de la superficie de los plásticos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.05.2021**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420 rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**DRUJON, XAVIER;  
SCHWARTZ, MANFRED;  
LAUBKERMEIER, BERND;  
WILFERT, MICHAELA y  
HOLZEL, MARKUS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 825 903 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**

Una composición de revestimiento que se cura con radiación para mejorar las propiedades de la superficie de los plásticos

5 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento para curado con radiación para revestimientos que poseen una mejor adhesión sobre superficies de plástico terminadas, el revestimiento para curado con radiación que puede ser un barniz o una pintura, en particular un revestimiento curado con UV o EB y sus usos como un revestimiento base, revestimiento incoloro o revestimiento imprimador sobre superficies de plástico para mejorar la adhesión. También podría utilizarse como un segundo recubrimiento como una pintura. El revestimiento que se obtiene utilizando la composición de revestimiento de la presente invención es particularmente adecuado para mejorar las propiedades de superficie como la adhesión de pinturas a piezas de plástico expuestas a esfuerzos. Es bien sabido que la adhesión de un revestimiento sobre una superficie de plástico sometida a un esfuerzo es difícil de lograr. La invención se refiere a una composición de revestimiento de oligómeros y monómeros específica que se cura por radiación más particularmente por UV o es curado con EB. La aplicación de tal composición de revestimiento para curado con radiación específica a una superficie de plástico y su curado con radiación permite mejorar la adhesión del revestimiento sobre la superficie de plástico, particularmente con una mejor adhesión de la pintura. De hecho, la capa de revestimiento intermedia que se obtiene utilizando la composición de la presente invención se utiliza como un revestimiento imprimador que mejora la adhesión. El revestimiento que se obtiene utilizando la composición de la presente invención también puede utilizarse como la capa de revestimiento final como un revestimiento incoloro.

20 Para una composición de revestimiento para curado con UV, se requiere la presencia de un fotoiniciador, mientras que si se cura por haz de electrones (curable por EB), no se requiere un fotoiniciador. Por otro lado, la composición de revestimiento de la presente invención no contiene ninguno de los agentes de acoplamiento halogenados conocidos a partir de la técnica anterior para lograr dicha mejora.

Más particularmente, el revestimiento que se obtiene utilizando la composición de la presente invención es un barniz.

25 El documento EP 2 513 210 B1 describe un revestimiento que contiene polietileno (PE) o polipropileno (PP) y un método para un revestimiento sobre dichos plásticos. En la presente memoria, el polímero se imprime con un revestimiento que contiene al menos una poliolefina halogenada y se reviste con al menos una capa curada por polimerización que involucra una reacción radicalaria para obtener un laque curado elástico.

30 El documento DE 40 25 361 A1 describe un plástico moldeado con una composición que da lugar a una superficie barnizada y un proceso para su producción. El cuerpo moldeado está provisto de una sola capa de revestimiento para techos y es adecuado para aplicaciones para exteriores en el automóvil. En los ejemplos, se menciona el uso de un agente de acoplamiento de PP amorfo clorado.

El documento DE 100 09 851 C2 describe un material de recubrimiento para las superficies pintadas de un material para piezas de plástico para puertas de vehículos automotores. Como adhesivos, se utilizan los poliisobutilenos.

35 El documento DE 196 52 728 A1 describe una composición y un proceso para aplicar una protección superficial a un vehículo automotor. En la presente memoria, el cuerpo se reviste con una dispersión polimérica que contiene ésteres de vinilo o ésteres de acrilato.

El documento DE 10 2005 009 209 A1 describe un agente de revestimiento para producir revestimientos conformables a prueba de rayones con efecto repelente al polvo, pero se necesitan compuestos que contienen azufre.

40 El documento EP 1 177 875 A1 da a conocer un método para producir un artículo moldeado por inyección decorado, mediante el cual se coloca sobre una cavidad en un molde de inyección una película termoformable con la propiedad de poder retirarse fácilmente.

El documento US 2010/0280170 describe una composición de revestimiento que comprende un aglutinante que posee grupos funcionales que contienen hidrógeno activo, un agente de reticulación de poliisocianato que posee grupos isocianato libres y un compuesto de uretano.

45 Una de las principales desventajas de la técnica anterior es que se necesita llevar a cabo procesos que insumen una cantidad de tiempo significativa, que no es el caso de la composición de la presente invención.

Un objeto de la invención es desarrollar una composición de revestimiento reticulante para mejorar las propiedades de la superficie de las piezas de plástico pintadas, lo cual puede lograrse llevando a cabo determinados pasos de procesos sencillos y da lugar a una mejor adhesión del revestimiento sobre el polímero, sin utilizar medios adicionales.

50 La solución de la tarea propuesta por la presente invención es mejorar las propiedades de superficies de plástico, utilizando una composición para curado con radiación específica que constituye la materia primordial a dar a conocer en la presente memoria descriptiva.

Dicha composición de revestimiento para curado con radiación específica según la presente invención comprende:

## ES 2 825 903 T3

- A) 20 a 60%, preferiblemente 20 a 50 % en peso de al menos un oligómero que posee al menos dos insaturaciones etilénicas, siendo que dicho oligómero es un (met)acrilato de uretano que posee grupos isocianato libres y posee un contenido de grupos isocianato libres de 0,5 a 20%,
- 5 B) 0,1 a 35%, preferiblemente 0,1 a 30 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica, preferiblemente (met)acrilato monómero, el cual posee una tensión superficial medida según el método del ángulo de contacto NF EN 14370 que es menor que 35 mN/m, preferiblemente menor que 32 mN/m y más preferiblemente de 25 a 30 mN/m,
- 10 C) 0,1 a 20%, preferiblemente 0,5 a 20 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica, preferiblemente monómero de (met)acrilato, con alta hidrofiliidad que significa que posee un parámetro de solubilidad Hansen  $\delta_p$ , calculado según el método descrito en "Hansen Solubility Parameters: a user's handbook" de Charles M. Hansen (Capítulo I, Tabla 1.1 ) (ISBN 068494-1525-5) mayor que 4 MPa<sup>1/2</sup>, preferiblemente mayor que 5 MPa<sup>1/2</sup>,
- D) 0 a 10 %, preferiblemente 0 a 5 % en peso de al menos un fotoiniciador,
- 15 E) 0 a 75%, preferiblemente 5 a 60 % en peso de un diluyente reactivo a seleccionar a partir de al menos un monómero distinto de B) y C) y que posee al menos un grupo con insaturación etilénica, preferiblemente un grupo (met)acrílico,
- F) 0 a 20%, preferiblemente 0 a 15 % en peso de un éster fosfórico que comprende un grupo con insaturación etilénica, preferiblemente un grupo (met)acrilato utilizado como un promotor de la adhesión donde la suma de los % en peso de los componentes A + B + C + D + E + F es = 100%.
- 20 Cuando está presente el componente D) (fotoiniciador), entonces, la composición se cura con radiación UV. Cuando D) está ausente, la composición se cura por radiación EB.
- Conforme a una primera forma de realización particular, dicha composición de revestimiento para curado con radiación comprende los componentes A), B), C) y E). En tal caso E) está presente en un % en peso (vs A + B + C + E) de 1 a 75%, preferiblemente de 5 a 60% en peso. Tal composición de revestimiento puede curarse (es adecuada para el curado) por EB.
- 25 El componente F) también se utiliza cuando se requiere una mayor mejora de la adhesión de la composición de revestimiento sobre un sustrato.
- Conforme a otra realización particular, dicha composición de revestimiento para curado con radiación comprende los componentes A), B), C) y D). Tal composición de revestimiento se cura por UV (adecuada para el curado con UV).
- 30 Conforme a otra realización más particular, los componentes A), B), C), D) y E) están presentes en dicha composición de revestimiento. Esta composición es una composición de revestimiento para curado con UV.
- La presencia de E) (diluyente reactivo) se requiere cuando la composición A + B + C es demasiado viscosa para ser adecuada para aplicar un revestimiento a temperatura ambiente.
- Una viscosidad adecuada a temperatura ambiente (20°C) para una composición de revestimiento A + B + C o A + B + C + E, A + B + C + D, A + B + C + D + E o A + B + C + D + E + F debe encontrarse en el rango de 20 a 250 mPa.s en un viscosímetro rotatorio conforme a DIN 53 019.
- 35 El término "plásticos" tal como se utiliza en la presente invención generalmente se refiere a piezas de plástico moldeadas que contienen composiciones de polímeros para moldeado. Estas composiciones de polímeros para moldeado contienen polímeros, opcionalmente formulados con rellenos, agregados, fibras de refuerzo y otros aditivos. Esto nos conduce a procesar revestimientos para materiales moldeados con la composición para curado con radiación de la presente invención y finalmente pintar con una mejor adhesión de las pinturas sobre la superficie de plástico y generalmente mejores propiedades de superficie de las piezas de plástico moldeadas.
- 40 El polímero se selecciona a partir del grupo de materiales poliméricos termoplásticos y termofraguantes o materiales plásticos termoplásticos y termofraguantes (también llamados a continuación en la presente memoria, "termoplásticos" y "termofraguantes" respectivamente), donde:
- 45 - los termoplásticos pueden seleccionarse a partir de poliolefinas (no halogenadas) especialmente como polietileno o polipropileno, poli(met)acrilatos, poliestireno, cloruro de polivinilo (PVC), poliamidas, poliuretanos, policarbonatos, ácido poliláctico (PLA), poliésteres saturados como PET (tereftalato de polietileno), copolímeros etilen-propilen-dieno (EPDM), copolímeros acrilonitrilo-estiren-butadieno (ABS) polímeros de vinilo a seleccionar a partir de polímeros halogenados distintos de PVC que son polímeros clorados (distintos de PVC) como policlorovinilideno o son polímeros fluorados, especialmente polifluorovinilideno, politetrafluoretileno o policlorotrifluoretileno, más preferiblemente dichos termoplásticos se seleccionan a partir de poliolefinas, poli(met)acrilatos, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, cloruro de polivinilo, ABS, PS, EPDM, polímeros de vinilo o a partir de
- 50

- los termofraguantes, preferiblemente a seleccionar a partir de resinas fenólicas, resinas epoxi, resinas de poliéster insaturado, resinas con grupos furánicos, resinas con grupos urea, resinas de melamina, resinas de poliuretano, más preferiblemente dichos termofraguantes se seleccionan a partir de resinas fenólicas, resinas epoxi, resinas de PU, resinas de poliéster insaturado o

- 5
- a partir de mezclas de los mencionados termoplásticos o los mencionados termofraguantes
  - a partir de polímeros reforzados con fibra o materiales derivados de los mencionados termoplásticos o termofraguantes, como las composiciones de moldeado SMC o BMC.

10 Estos materiales poliméricos (o plásticos) pueden encontrarse en la forma de homopolímeros o de copolímeros o de mezclas (de ser compatibles) de homopolímeros o de copolímeros y pueden estar reforzados con fibra como en los materiales poliméricos compuestos que pueden ser materiales compuestos termoplásticos o termofraguantes reforzados con fibra.

Como ejemplos, a modo no restrictivo, también se mencionan los biopolímeros como Bio-PE, Bio-PP, PLA y sus copolímeros.

15 La pieza de plástico moldeado que contiene estos polímeros también puede obtenerse a partir de un compuesto para moldeado en lámina (SMC) o un compuesto para moldeado en bruto (BMC). El material de moldeado en lámina o SMC es un material listo para usar de poliéster reforzado con fibra de vidrio primariamente utilizado en moldeado por compresión. La lámina se suministra en rollos que pesan hasta 1.000 kg. SMC es tanto un proceso como un material compuesto reforzado. Se fabrica dispersando hebras largas (normalmente > 2,54 cm (1")) de fibra cortada (comúnmente fibras de vidrio o fibras de carbono en un baño de resina (comúnmente resina de poliéster, resina de vinil éster o resina de epoxi). Las fibras de mayor longitud en los productos SMC proveen mejores propiedades de resistencia que los productos de compuesto para moldeado en bruto (BMC).

20

Las aplicaciones típicas incluyen aplicaciones eléctricas exigentes, las necesidades de resistencia a la corrosión, los componentes estructurales a bajo costo, el sector automotor y el tránsito.

25 El polímero también puede ser un polímero reforzado con fibra. Como ejemplos, pueden mencionarse la poliolefina reforzada con fibra de vidrio y el poliéster reforzado con fibra de carbono. Asimismo, el polímero puede seleccionarse a partir del grupo de, por ejemplo, poliamida, poliéster, especialmente policarbonato, y sus mezclas y copolímeros. Como ejemplos pueden mencionarse PC/ABS y PC/PET. Estos también pueden poseer rellenos minerales.

30 Especialmente, los rellenos se seleccionan a partir del grupo de las arcillas smectíticas, especialmente smectita, laponita, talco y caolinita y mezclas de las mismas. Se prefieren los rellenos de montmorillonita, y, entre ellos, se prefieren especialmente el talco y la caolín.

Los materiales de revestimiento para polímeros a utilizar pueden formularse sin pigmento así como con pigmento. La capa funcional del revestimiento de la laca puede ser la de un relleno, imprimador, revestimiento base y/o revestimiento incoloro.

35 Los imprimadores disponibles a partir de la técnica anterior para piezas de plástico en exteriores normalmente contienen aglutinante, solventes, pigmentos, rellenos y otros ingredientes necesarios para una aplicación adecuada. Normalmente, una formulación representativa típica consiste en un grupo OH- que contiene aglutinante, talco, dióxido de titanio, barita, carbono negro, antiespumante, solvente vehículo, promotor de la adhesión y otros.

40 Un imprimador para piezas de plástico en exteriores según la presente invención comprende la composición de revestimiento de la presente invención específica como un aglutinante, que contiene al menos los componentes A) y posiblemente B), C), D), E) (diluyente reactivo) y F) tal como se define más arriba, rellenos y otros ingredientes (aditivos) necesarios para una aplicación adecuada conforme a lo definido para el componente G). Ejemplos de composiciones de imprimadores según la presente invención se muestran en las Tablas 1 (fórmula P1) y 2 (fórmula P2).

45 Los revestimientos base de la técnica anterior para piezas de plástico en exteriores normalmente contienen aglutinante, solventes, pigmentos, rellenos y otros ingredientes necesarios para una aplicación adecuada. Normalmente, una formulación representativa típica consiste en un aglutinante, pigmentos necesarios para definir el color, rellenos, tales como, por ejemplo, talco, antiespumante, solvente vehículo, promotor de la adhesión y otros.

50 Un revestimiento base para piezas de plástico en exteriores según la presente invención comprende la composición de revestimiento de la presente invención específica como un aglutinante, que contiene al menos los componentes A) y posiblemente B), C), D), E) (diluyente reactivo) y F) tal como se define anteriormente, rellenos y otros ingredientes (aditivos) necesarios para una aplicación adecuada como aditivos G) y, si se requiere, adicionalmente, pigmentos.

Ejemplos de composiciones de revestimientos base (BC) según la presente invención se muestran en la Tabla 3.

Los revestimientos incoloros disponibles a partir de la técnica anterior para piezas de plástico en exteriores normalmente se basan en aglutinante, solventes, pigmentos, aditivos, estabilizantes, rellenos y otros ingredientes

- 5 necesarios para una aplicación adecuada. Normalmente, una formulación representativa típica contiene un grupo OH- que contiene aglutinante, absorbente UV, secuestrantes radicalarios, solvente vehículo, promotor de la adhesión y otros. Para el reticulado de las funciones OH-, pueden utilizarse isocianatos conforme a, por ejemplo, IPI o HDPI. También pueden utilizarse otros isocianatos. También pueden utilizarse oligómeros de isocianatos, como por ejemplo trímeros de IPI o HDPI.
- 10 Un revestimiento incoloro para piezas de plástico en exteriores según la presente invención comprende la composición de revestimiento de la presente invención específica como aglutinante, que contiene al menos componentes A) y posiblemente B), C), D), E) (diluyente reactivo) y F) tal como se define anteriormente, aditivos, estabilizantes, rellenos y otros ingredientes necesarios para una aplicación adecuada como aditivos G) y, si se requiere (pigmentado) adicionalmente pigmentos.
- Ejemplos de composiciones de revestimientos incoloros (CC) según la presente invención se muestran en la Tabla 4.
- 15 La ventaja de la presente invención es la simplicidad de preparación y simplicidad de uso de la composición de revestimiento reticulante en un proceso de curado con UV/EB y de la reacción para mejorar las propiedades de superficie. El uso de la composición de revestimiento para curado con radiación de la invención es particularmente adecuado para piezas de cuerpo plástico pintadas, en particular sometidas a tensiones.
- Preferiblemente, dicha composición de revestimiento es una composición de revestimiento de curado con UV y/o EB. Curado con UV significa la necesidad de la presencia del fotoiniciador D) mientras que para las composiciones de curado con EB, dicho fotoiniciador D) no es necesario.
- 20 Conforme a formas de realización específicas, dicha composición es una composición de revestimiento base o una composición de revestimiento incoloro o una composición de revestimiento imprimador.
- Dicho oligómero A) es un (met)acrilato de uretano que posee al menos dos grupos (met)acrílicos. Dicho oligómero A) es un (met)acrilato de uretano que posee grupos isocianato libres. Dicho oligómero A) posee un contenido de grupos isocianato de 0,5 a 15%, preferiblemente de 1 a 15% en peso de grupos NCO. Este contenido en peso se expresa como contenido en peso de grupos NCO en dicho oligómero A).
- 25 Conforme a otra realización, dicho oligómero A) es un (met)acrilato de uretano que posee de 2 a 6 grupos (met)acrílicos, preferiblemente grupos acrilato.
- Dicha composición de revestimiento para curado con radiación puede ser una composición de revestimiento pigmentada o sin pigmentar. Más particularmente, dicha composición de revestimiento puede ser una pintura (si está pigmentada) o un barniz (si no está pigmentada).
- 30 Un segundo objeto de la presente invención se refiere a un revestimiento reticulado que se obtiene a partir del curado con radiación de al menos una capa de al menos una composición de revestimiento reticulante conforme a lo definido en la presente invención. Dicho revestimiento reticulado puede ser un imprimador, un revestimiento base o un revestimiento incoloro.
- Un tercer objeto de la presente invención se refiere a el uso de la composición de revestimiento según la presente invención, tal como se define anteriormente, para mejorar la adhesión de revestimientos sobre superficies de plástico y más particularmente dicho uso es para revestir superficies de piezas no planas que contienen plásticos, preferiblemente en el sector automotor. Más específicamente, dicho revestimiento se utiliza en al menos una capa o en una o en múltiples capas sobre dicha superficie de plástico y, para cada una de dichas capas, se cura por radiación UV y/o EB.
- 35 Más particularmente, en dicho uso, dicha composición de revestimiento se utiliza como un imprimador y/o como un revestimiento base y/o como un revestimiento incoloro o como una combinación binaria o ternaria de estos usos sobre dicha superficie de plástico (sustrato de plástico). Incluso más particularmente, este uso es para revestimientos, en particular pinturas que poseen una mejor adhesión sobre dichas superficies de plástico.
- Finalmente, la presente invención se refiere a piezas no planas que comprenden una superficie de plástico revestida con al menos una capa de un revestimiento obtenible a partir del curado con radiación de al menos una composición de revestimiento conforme a lo definido en la presente invención. Más particularmente, en dicha pieza no plana dicho revestimiento es un imprimador y/o un revestimiento base y/o un revestimiento incoloro. Más preferiblemente, dichas piezas no planas son para su utilización en el campo de aplicaciones automotoras.
- 45 Según la invención la composición de revestimiento reticulante de la invención comprende para curado con radiación, preferiblemente UV y EB:
- 50
- Componente A)
  - Componente B)
  - Componente C)

- Componente D)
- Componente E)
- Componente F)

5 siendo todos tal como se define anteriormente, donde cada componente A) a G) se describe en más detalle a continuación con todas las combinaciones posibles de cada componente A) a F) conforme a las especificaciones específicas, preferidas y más preferidas y las definiciones. La composición con componentes A) a F) puede considerarse una composición de aglutinante. Los pigmentos pueden estar presentes en las composiciones pigmentadas (pinturas) o ausentes en las no pigmentadas (barnices).

Componente A)

10 El componente A) es un oligomérico componente que has a Mn mayor que 1.000 g por mole y preferiblemente dentro del rango de 1.000 a 12.000 g por mol. Mn se mide por GPC en THF con calibración con referencia de poliestireno.

El componente oligomérico A) comprende:

- un segmento oligomérico a seleccionar a partir de segmentos poliuretano y
  - al menos dos grupos funcionales polimerizables bajo radiación (UV o EB), estos grupos polimerizables se
- 15 seleccionan a partir de los grupos (met)acrílico, en particular acrilatos.

El componente oligomérico A) es un (met)acrilato de uretano y significa que el oligómero A) comprende segmentos de poliuretano.

20 Comúnmente, los segmentos de poliuretano típicamente se preparan inicialmente haciendo reaccionar una mezcla de polioles con un exceso molar de poliisocianato para obtener un prepolímero terminado con isocianato, mediante, preferiblemente, la polimerización de un diisocianato con un diol. Este prepolímero de uretano terminado con isocianato se hace reaccionar nuevamente, típicamente con un compuesto capaz de reaccionar con los grupos isocianato y que contiene al menos un grupo con insaturación olefínica que es un grupo (met)acrílico como (met)acrilatos de hidroxialquilo, siendo que preferiblemente dicho alquilo es C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>.

25 No se hacen reaccionar todos los grupos isocianato y el poliuretano final contiene grupos funcionales isocianato (libres) residuales además de los uno o más grupos (met)acrílicos. El contenido de estos grupos isocianato libres es de 0,5 a 20% en peso y preferiblemente de 1 a 15% en peso (peso de grupos NCO/peso de oligómero de uretano A)).

30 Puede utilizarse cualquier compuesto de poliisocianato que contiene dos o más grupos isocianato para preparar dichos polímeros de uretano terminados con isocianato. No existen restricciones respecto a los poliisocianatos que pueden utilizarse siempre y cuando contengan al menos dos grupos isocianato, tales como diisocianatos de alquileno, diisocianatos de cicloalquileno, diisocianatos aromáticos y diisocianatos alifáticos-aromáticos. Algunos ejemplos específicos de compuestos que contienen isocianato adecuados incluyen, a modo no restrictivo, bis(fenil)isocianato) de 4,4'-metileno hidrogenado (HMDI) y diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de diclorohexametileno, diisocianato de furfuralideno, 1,3-diisocianato de ciopentileno, 1,4-diisocianato de ciclohexileno, 1,2-diisocianato de ciclohexileno o triisocianatos con un anillo de triisocianato. Otros diisocianatos incluyen los varios isómeros de

35 toluendiisocianato tales como 2,4-toluendiisocianato, 2,6-toluendiisocianato y/o mezclas de 2,4-y 2,6-toluendiisocianato y/o su trímero, meta-xilendiisocianato y para-xilendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, 2,4'-difenilmetandiisocianato, 2,2'-difenilpropan-4,4'-diisocianato, tetrametilxilendiisocianato, 1,4-naftilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, m-fenilendiisocianato, p-fenilendiisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, azobencen-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, 1-clorobencen-2,4'-diisocianato, 4,4',4''-triisocianatotrifenilmetano, 1,3,5-triisocianatobenceno, 2,4,6-triisocianatotolueno 4,4'-dimetildifenil-metan-2,2',5,5-tetratetraisocianato, 4-cloro-1,3-fenilendiisocianato 1,5-tetrahidro-naftalendiisocianato, 4,4'-dibenzildiisocianato y 1,2,4-bencenetriisocianato, 1-metoxifenil-2,4'-diisocianato, mezclas de 4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato y 3,3'-dimetildifenilmetan-4,4'-diisocianato y similares.

45 Mientras que dichos compuestos están disponibles en el mercado, los métodos para la síntesis de dichos compuestos son bien conocidos en la técnica. Los poliisocianatos poliméricos adecuados incluyen los poliisocianatos cicloalifáticos y/o aromáticos y/o los polimetilén polifenilén poliisocianatos (MDI polimérico). Los isocianatos adecuados pueden incluir modificaciones que contienen estructuras de carbodiimida, alofonato, uretano o isocianato.

50 Estos poliisocianatos se preparan mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, fosgenación de la correspondiente amina orgánica. Los compuestos que contienen isocianato preferidos son metilén-bis(fenildiisocianato) (MDI; 2,4'-MDI, 4,4'-MDI y MDI polimérico), diisocianato de isoforona (IPDI) y/o su trímero, toluen diisocianato (TDI) y/o su trímero, 4,4'-metilenebis(fenil)isocianato) hidrogenado (HMDI) y/o hexandiisocianato (HDI) y/o su trímero y/o diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI). Para minimizar el amarillamiento de las composiciones de revestimiento expuestas a la radiación solar, se prefieren particularmente los isocianatos polifuncionales alifáticos IPDI, HMDI y HDI.

Los polioles típicos son oligómeros con grupos funcionales terminales OH- con pesos moleculares  $M_n$  típicamente en el rango de 400 a 10000 g por mol. El poliol se utiliza incluyendo polihidroxi éteres (polialquilen glicol éteres o polihidroxi polialquilen éteres sustituidos o insustituidos), polihidroxi poliésteres, los aductos de óxido de etileno o propileno de polioles y los ésteres monosustituidos de glicerol, así como mezclas de los mismos. Ejemplos de poliéter polioles incluyen un poliéter lineal y/o ramificado que posee una pluralidad de enlaces éter y al menos dos grupos hidroxilo y sustancialmente no posee ningún grupo funcional distinto de los grupos hidroxilo. Los ejemplos del poliol poliéter incluyen polioxiálquilen poliol tal como polietilenglicol, polipropilén glicol, polibutilén glicol y similares. Asimismo, también puede emplearse un homopolímero y un copolímero de los polioxiálquilen polioles. Particularmente, los copolímeros de los polioxiálquilen polioles preferidos pueden incluir un aducto de al menos un compuesto a seleccionar a partir del grupo que consiste en etilén glicol, propilén glicol, dietilén glicol, dipropilén glicol, trietilén glicol, 2-etilhexanodiol-1,3, glicerina, 1,2,6-hexanotriol, trimetil propanol, trimetil etanol, tri(hidroxifenil)propano, trietanolamina, tri isopropanolamina, etilenediamina y etanolamina; con al menos un compuesto a seleccionar a partir del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. Los polioles disponibles en el mercado que pueden utilizarse en la práctica de la invención incluyen los poliéteres tales como ARCOL® PPG 2025 (Bayer), Acrevindicación® 4200 (Bayer), PoliG® 20-56 (Arch), Pluracol® P-2010 (BASF) y Voranol® P400, P725, P1000, P2000 y P4000 (Dow).

Un caso particular de oligómero de uretano A) comprende segmentos de poliéster conforme a policaprolactona. No posee grupos NCO libres (0,5-20% en peso, preferiblemente 1-15% en peso vs peso de oligómero A)).

Otros polioles que se pueden utilizar incluyen polioles de poliéster que se forman a partir de la condensación de uno o más alcoholes polihídricos que típicamente poseen de 2 a 15 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos que típicamente poseen de 2 a 14 átomos de carbono, aunque la longitud de la cadena de carbono puede ser mayor. Los ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen etilén glicol, propilén glicol tal como 1,2-propilén glicol y 1,3-propilén glicol, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, 1,4,6-octanotriol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, decano diol, dodecanodiol, octanodiol, cloropentanodiol, glicerol monoalil éter, glicerol monoetil éter, dietilén glicol, 2-etilhexanodiol-1,4, ciclohexanodiol-1,4,1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, 1,3-bis-(2-hidroxietoxi)propano y similares. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido dodecilmaleico, ácido octadecenilmaleico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido trimelítico, ácido tricarbálico, ácido 3,3'-tiodipropiónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido pimético, ácido sebásico, ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexadien-1,2-dicarboxílico, ácido 3-metil-3,5-ciclohexadien-1,2-dicarboxílico y los correspondientes anhídridos de ácido, cloruros de ácido y ésteres de ácido tales como anhídrido ftálico, cloruro de ftaloilo y el éster dimetilico del ácido ftálico. También pueden utilizarse ácidos grasos diméricos. Los mismos son bien conocidos en la técnica y se refieren al producto de dimerización de ácidos mono o poliinsaturados y/o ésteres de los mismos. Los ácidos grasos diméricos preferidos con los dímeros de  $C_{10}$ - a  $C_{30}$ , más preferiblemente  $C_{12}$ - a  $C_{24}$ , particularmente  $C_{14}$  a  $C_{22}$  y especialmente las cadenas alquílicas  $C_{18}$ . Los ácidos diméricos adecuados incluyen los productos de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico y ácido elaídico. También pueden utilizarse los productos de dimerización de las mezclas de ácidos grasos insaturados obtenidas mediante hidrólisis de grasas y aceites naturales, por ejemplo, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de algodon y tall oil. Además de los ácidos grasos diméricos, la dimerización usualmente da lugar a cantidades variables de ácidos grasos oligoméricos (llamado "trímero") y residuos de ácidos grasos monoméricos (llamado "monómero") o ésteres de los mismos. Los ácidos grasos diméricos adecuados poseen un contenido de ácidos grasos diméricos mayor que 60%, preferiblemente mayor que 75%, más preferiblemente en el rango de 90 a 99,5%, particularmente 95 a 99% y especialmente 97 a 99%. Los poliésteres disponibles en el mercado que pueden utilizarse en la práctica de la invención incluyen materiales cristalinos y amorfos tales como Dynacoll® 7360, 7380, 7330, 7231, 7250 (Degussa), Rucoflex® S-105-10 (Bayer), Stepanpol® PNI 10 (Stepan), Priplast® 3196 (Uniqema).

También pueden utilizarse los dioles de peso molecular relativamente bajo, a menudo a bajas concentraciones. Los ejemplos incluyen etilén glicol, propilén glicol (tal como 1,2-propilén glicol y 1,3-propilén glicol), butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, decano diol, dodecanodiol, cloropentanodiol, glicerol monoalil éter, glicerol monoetil éter, dietilén glicol, 2-etilhexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol. También pueden utilizarse las alcanolaminas tales como trietanolamina, diolquialcanolamina, tales como diolquiletanolamina y/o dibutiletanolamina o bis(O,O'-2-aminoetil)etilenglicol. También pueden utilizarse alcoholes polifuncionales tales como glicerol y derivados, trimetilpropano y derivados alcoxilados, 1,4,6-octanotriol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, pentaeritritol y derivados alcoxilados, dipentaeritritol y derivados alcoxilados, tripentaeritritol y derivados alcoxilados, sorbitol, sacarosa, glucosa, fructosa u otros alcoholes de azúcares, etilén diamina propoxilada, dietilén triamina propoxilada y/o polioles de Mannich, así como polioles con grupos funcionales perfluoroalquilo.

En otra realización el componente oligomérico A) comprende segmentos y el oligómero de poli(met)acrilato A) es un oligómero acrílico (met)acrilado.

En este caso, el componente A) es un oligómero de un copolímero (met)acrílico (met)acrilado o un acrílico (met)acrilado. Comúnmente, segmentos poli(met)acrilato típicamente se preparan mediante copolimerización por reacción de radicales libres de una mezcla de monómeros que contiene:

A1') 1-10 partes en peso, preferiblemente 2-6 partes en peso de monómeros con insaturación olefínica que poseen un grupo funcional X a seleccionar a partir de -OH, carboxi (incluidos los anhídridos carboxílicos) o epoxi y

A2') 90-99 partes, preferiblemente 94-98 partes de alquil(met)acrilatos, siendo que la suma de  $A1' + A2' = 100$ .

5 Después de la copolimerización entre A1') y A2'), el grupo funcional X se convierte en un grupo con insaturación etilénica, en particular un grupo (met)acrilato mediante reacción de X con:

- un ácido carboxílico con insaturación etilénica, como ácido (met)acrílico cuando X es ya sea OH o epoxi
- un compuesto epoxi con insaturación etilénica, como el éter glicídico de (met)acrilato (MAGLY) cuando X es un grupo carboxi o anhídrido.

10 Los ejemplos adecuados de monómeros A1') con  $X = -OH$  son (met)acrilatos de hidroxialquilo donde alquilo es  $C_2-C_6$ , preferiblemente  $C_2-C_4$ .

Los ejemplos adecuados de monómeros A1') con  $X =$  carboxi/anhídrido con ácido (met)acrílico, ácido itacónico y anhídrido maleico.

Los ejemplos adecuados de monómeros A1') con  $X =$  epoxi incluyen éter glicídico de (met)acrilato (MAGLY).

15 Los alquil(met)acrilatos A2') para preparar el prepolímero oligomérico acrílico (met)acrilado de la presente invención son conocidos, siendo que la denominación "(met)acrilato" se aplica a acrilato, metacrilato, y mezclas de ambos. Los (met)acrilatos de alquilo normalmente contienen 1-20, preferiblemente 1-8 átomos de carbono. Ejemplos son los  $C_1$ -a  $C_8$ -alquil ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo y acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo y metacrilato de butilo.

20 Los monómeros de (met)acrilato de alquilo preferidos son metacrilato de metilo y acrilato de n-butilo.

Conforme a una versión más particular de dicho oligómero acrílico (met)acrilado A), dicho oligómero acrílico se obtiene a partir de una mezcla de monómeros A1') + A2') tal como se define anteriormente que asimismo comprende un monómero A3') (mezcla de monómeros A1' + A2' + A3') con A3') a seleccionar a partir de (met)acrilatos de alilo o dicha mezcla de monómeros comprende A1') tal como se define más arriba y adicionalmente dicho comonómero A3') (mezcla de monómeros es A1' + A3').

25 Como ejemplos adecuados de comonómeros de (met)acrilato de alilo A3') pueden citarse acrilato de alilo o metacrilato de alilo y otros acrilatos de alilo o metacrilatos de alilo que poseen un grupo alílico sustituido, en particular sustituido con un grupo alquilo, preferiblemente un grupo metilo, como acrilato de 2-metil-alilo o metacrilato de 2-metil-alilo o (met)acrilatos de poliéter de alilo tales como metacrilatos o acrilatos de alilpolietilenglicol.

30 Para la obtención de dichos oligómeros acrílicos (met)acrilados A), pueden utilizarse iniciadores radicalarios, por ejemplo, peróxidos y compuestos azo (US 2 471 959). Los ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados incluyen peróxido de dibenzoilo, peróxido de laurilo, para perésteres ter-butil-per-2-etilhexanoato y, para compuestos azo, azo bisisobutironitrilo.

35 En otra forma de realización, el componente oligómero A) comprende segmentos de poliéster, que significa que el oligómero A) es un poliéster (met)acrilado.

Más comúnmente, los segmentos de poliéster típicamente se preparan a partir de la policondensación de uno o más alcoholes polihídricos que típicamente poseen de 2 a 15 átomos de carbono donde uno o más ácidos policarboxílicos típicamente poseen de 2 a 14 átomos de carbono, aunque la longitud de la cadena de carbono puede ser mayor. Los polioles de poliéster obtenidos se esterifican en presencia de un monómero de ácido carboxílico con insaturación etilénica que es ácido (met)acrílico. Los segmentos de poliéster pueden ser de la misma naturaleza que los descritos más arriba (polioles de poliéster) para preparar los segmentos de poliuretano (segmentos de poliuretano conforme a polioles de poliéster, en particular dioles). Los segmentos de poliéster para (met)acrilados poliésteres como oligómero A) también y en particular pueden contener policaprolactona.

Componente B)

45 Los revestimientos según la presente invención contienen como ingrediente importante 0,1 a 35 % en peso, preferiblemente 0,1 a 30,0 % en peso y especialmente preferiblemente 0,5 a 30 % en peso, basándose en el peso total de revestimiento, de al menos un (met)acrilato con una baja tensión superficial tal como se define anteriormente y significa que posee una tensión superficial medida según el método del ángulo de contacto menor que 35 mN/m, preferiblemente menor que 32 mN/m y más preferiblemente de 25 a 30 mN/m.

50 Los ejemplos adecuados de monómeros conforme a lo definido en B) se pueden seleccionar a partir del grupo que consiste en: acrilato de ter-butil ciclohexilo (SR217 suministrado por Sartomer), acrilato de isobornilo (SR 506) acrilato de isodecilo, acrilato y metacrilato de 3,5,5-trimetil ciclohexilo, acrilato de isoocitilo, acrilato de octil decilo, acrilato de

tridecilo, acrilato de laurilo 4EO y metacrilato de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>.

#### Componente C)

5 Los revestimientos según la presente invención contienen como ingrediente importante 0,1 a 20 % en peso, preferentemente 0,5 a 20 % en peso y especialmente preferiblemente basándose en el peso total de revestimiento, de al menos un (met)acrilato con una alta hidrofiliicidad que posee un parámetro de solubilidad de Hansen  $\delta_p$ , mayor que 4 MPa<sup>1/2</sup> preferiblemente mayor que 5 MPa<sup>1/2</sup>.

Los monómeros adecuados C) pueden seleccionarse a partir del grupo que consiste en: acrilato de 2-etoxietilo (como SR256 de Sartomer) o acrilato de tetrahidrofurfurilo (como SR285 de Sartomer).

#### Componente D)

10 Para la polimerización o el reticulado de los revestimientos según la presente invención se utilizan los fotoiniciadores conocidos D), los cuales se agregan a la composición de los revestimientos en una cantidad de 0 a 10 % en peso, preferiblemente de 0 a 5 % en peso, basándose en el peso total de la composición de los revestimientos.

15 Conforme a un aspecto especial de la presente invención, para el endurecimiento y la reticulación, la composición de revestimiento reticulante de la invención, se utilizan fotoiniciadores como F) por ejemplo, iniciadores UV. Estos son compuestos, que bajo irradiación con luz visible o UV provocan la escisión de radicales y de ese modo inician la polimerización del material de los revestimientos. Normalmente, los iniciadores UV son conforme al documento DE-OS 29 28 512 por ejemplo benzoína, 2-metil benzoína, metil, etil o butil éter de benzoína, acetoína, bencilo, bencil dimetilcetal o benzo fenona. Tales iniciadores UV están disponibles en BASF SE con las marcas Darocur® 1173, Irgacure® 184, Irgacure® 907 y Lucirin® TPO. Ejemplos de fotoiniciadores que absorben en el rango de luz visible son Lucirin® TPO y Lucirin® TPO-L de BASF, Ludwigshafen. También pueden utilizarse iniciadores de la compañía Lambson, UK.

20

Conforme a otra realización especial de la presente invención, no se utiliza un iniciador y el endurecimiento y reticulado (o curado) de la composición se logra mediante curado con EB.

#### Componente E)

25 Pueden utilizarse como diluyentes los diluyentes reactivos con insaturación etilénica E), preferiblemente diluyentes reactivos con función (met)acrilato E). En general, el material de los revestimientos contiene de 0 a 75 % en peso, preferiblemente 5 a 60 % en peso, basándose en el peso total del material de la composición de los revestimientos (vs A + B + C + D + E + F). También puede utilizarse como diluyente una mezcla de diluyentes reactivos E).

30 Utilizando dicho diluyente, puede regularse la viscosidad del material de los revestimientos dentro del rango de 10 a alrededor de 250 mPa.s.

35 Para el material de los revestimientos a aplicar mediante la técnica de inundación o inmersión se utilizan viscosidades más bajas en el rango de 1-20 mPa.s. Para estos revestimientos, pueden utilizarse solventes orgánicos en concentraciones de hasta 75 % en peso. Para aplicación con espátula o rodillo, las viscosidades a utilizar se encuentran en el rango de 20 a 250 mPa.s. Los valores mencionados se proporcionan únicamente a modo ilustrativo y se refieren a mediciones de viscosidad a 20°C en un viscosímetro rotatorio conforme a DIN 53 019. Para los revestimientos aplicados con rodillo, se utilizan diluyentes reactivos mono funcionales.

40 Las concentraciones típicas se encuentran entre 0,5 y 25 % en peso. En combinación con diluyentes reactivos E), también pueden utilizarse como diluyentes los solventes orgánicos (no reactivos). Un diluyente reactivo funcional ayuda a lograr buenas propiedades de homogeneidad superficial del revestimiento y por tanto de procesabilidad. Los diluyentes reactivos funcionales consisten en de uno a varios grupos capaces de polimerizarse mediante reacción de radicales libres, preferiblemente un grupo (met)acrílico.

Para la preparación de los revestimientos según la presente invención, pueden agregarse como diluyentes monómeros monofuncionales.

45 Ente ellos pueden mencionarse los 1-alquenos, como hexen-1, hepten-1, alquenos ramificados, como por ejemplo vinil ciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metilpenten-1, acrilonitrilo, vinilo ésteres, como acetato de vinilo, estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, como por ejemplo alfa-metil estireno y alfa-etil estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo, como vinil tolueno y p-metil estireno, estirenos halogenados, como por ejemplo mono-cloro estirenos, dicloro estirenos, tribromo estirenos y tetrabromo estireno, compuestos heterocíclicos de vinilo, como 2-vinil piridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinil piridina, 3-etil-4-vinil piridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinil pirimidina, vinil piperidina, 9-vinil carbazol, 3-vinil carbazol, 4-vinilcarbazole, 1-vinil imidazol, 2-metil-1-vinil imidazol, N-vinil pirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinil pirrolidina, 3-vinil pirrolidina, N-vinil caprolactama, N-vinilbutirolactama, vinil oxolano, vinil furano, vinil tiofeno, vinil tiolano, vinil tiazol e hidrato de vinil tiazol, vinil oxazoles e hidratos de vinil oxazoles, vinil iso prenil éter y (met)acrilatos, siendo que se prefieren especialmente los (met)acrilatos. El diluyente E) preferiblemente se selecciona a partir de (met)acrilatos, que

50

comprenden metacrilatos y acrilatos así como mezclas de ambos. Estos monómeros son bien conocidos. Entre dichos diluyentes reactivos E), se prefieren específicamente los (met)acrilatos derivados a partir de alcoholes saturados, como por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de ter-butilo, (met)acrilato de pentilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilatos derivados a partir de alcoholes insaturados, como por ejemplo (met)acrilato de aleilo, (met)acrilato de 2-propionilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de vinilo, (met)acrilatos de arilo, como (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, siendo que el grupo arilo puede o no poseer un sustituyente o puede poseer hasta cuatro sustituyentes, (met)acrilatos de cicloalquilo, como (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de barnilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo, como (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3,4-dihidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo; di(met)acrilatos glicólicos, como di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilatos de éteres alcohólicos, vinil oxietoxietil (met)acrilato; amidas y nitrilos de ácido (met)acrílico, como N-(3-dimetil aminapropil)(met)acrilamida, N-(dietilfosfano)(met)acrilamida, 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol; metacrilatos que contienen azufre, como etil sulfínil etil (met)acrilato, 4-tiocianato butil (met)acrilato, etil sulfanil etil (met)acrilato, tiocianato metil (met)acrilato, metil sulfínil metil (met)acrilato y sulfuro de bis((met)acriloil oxietilo). Se prefieren los diluyentes reactivos monofuncionales como por ejemplo acrilato de butilo, 2-hidroxi etil acrilato, metacrilato de 2-hidroxietilo, hidroxil propil acrilato, hidroxil propilometacrilato, metacrilato de metilo, metacrilato de ter-butilo, metacrilato de iso-barnilo.

Para la preparación de los revestimientos según la presente invención, también pueden agregarse como diluyentes monómeros reticulantes con una funcionalidad en las insaturaciones etilénicas, preferiblemente en los grupos (met)acrílico, de al menos 2. Estos contienen al menos dos unidades de (met)acrilato polimerizable por molécula o pueden contener al menos un grupo (met)acrilato y un grupo alílico, que puede estar sustituido, en particular con un alquilo, preferiblemente un grupo metilo. Algunos ejemplos son los diésteres y los ésteres mayores de ácido acrílico y metacrílico de alcoholes polivalentes como glicol, glicerina, trimetil oletano, trimetilol propano, pentaeritritol, diglicerina, dimetilol propano, ditrimetil oletano, dipentaeritritol, trimetil hexan-1,6-diol, ciclohexan-1,4-diol. Algunos ejemplos de dichos monómeros reticulantes son por ejemplo glicoldiacrilato de etileno, glicoldimetacrilato de etileno, glicoldiacrilato de propileno, glicoldimetacrilato de propileno, diacrilato de 1,3-butanediol, dimetacrilato de 1,3-butandiol, glicoldiacrilato de neopentilo, glicoldimetacrilato de neo-pentilo, glicoldiacrilato de dietileno, glicoldimetacrilato de dietileno, 4-tia-heptanol-2,6-diacrilato, 4-tio-heptanol-2,6-dimetacrilato, glicoldiacrilato de tetraetileno, dimetacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de pentanodiol, dimetacrilato de pentanediol, diacrilato de hexandiol, dimetacrilato de hexandiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetrametacrilato de ditrimetilolpropano, hexaacrilato de dipentaeritritol y hexametacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol. Como ejemplos de monómeros reticulantes adecuados para su utilización como diluyentes reactivos E) que poseen al menos un grupo (met)acrilato y un grupo alílico pueden mencionarse acrilato de alilo o metacrilato de alilo y otros acrilatos de alilo o metacrilatos de alilo que poseen un grupo alílico sustituido, en particular sustituido con un grupo alquilo, preferiblemente un grupo metilo, como acrilato de 2-metil- alilo o metacrilato de 2-metil-alilo (también llamados metil alil acrilato y metil alil metacrilato, respectivamente) o alilo poliéter (met)acrilatotales como metacrilatos o acrilatos de alilpolietilenglicol.

Los diluyentes reactivos E) pueden combinarse con diluyentes no reactivos (los solventes orgánicos habituales).

El documento EP 0 035 272 describe solventes orgánicos habitualmente utilizados para revestimientos resistentes a rayaduras, que podrían utilizarse como diluyentes. Pueden utilizarse, por ejemplo, alcoholes como etanol, iso propanol, n propanol, alcohol iso butílico y alcohol n-butílico, metoxi propanol o metoxi etanol.

También pueden utilizarse solventes aromáticos tal como tolueno o xileno. Pueden estar presentes cetonas como, por ejemplo, acetona o metil etil cetona pero en combinación con dichos diluyentes reactivos E). También en tal combinación, pueden utilizarse éteres como dietil éter o ésteres como por ejemplo acetato de etilo, acetato de n-butilo o propionato de etilo. Estos compuestos pueden utilizarse solos o como combinaciones de diferentes compuestos.

#### 45 Componente F)

El material de la composición de revestimiento para curado con radiación de la presente invención puede contener como un promotor de la adhesión un monómero de 0 a 20 % en peso, preferiblemente a partir de 0 a 15 % en peso y más preferiblemente de 0,05 a 15 % en peso, basándose en el peso total del material de los revestimientos, de un éster fosfórico que posee al menos un grupo con insaturación etilénica, preferiblemente un grupo (met)acrilato. Preferiblemente, estos ésteres son ésteres de monofosfato de ácido fosfórico con un poliol parcialmente acrilado que posee un OH libre. Los ejemplos adecuados de dichos fosfatos F) se seleccionan a partir de: monoésteres de hidroxialquil(met)acrilatos con fosfórico ácido que adicionalmente pueden poseer un diéster de hidroxialquil(met)acrilato con ácido fosfórico. Entre los grupos hidroxialquil(met)acrilatos se encuentran los hidroxietil, hidroxipropil e hidroxibutil (met)acrilatos.

#### 55 Otros aditivos habituales

Normalmente, el rango de otros aditivos habitualmente utilizados para revestimientos con buenas propiedades de adhesión es de 0 a 10 % en peso (con respecto a A + B + C + D + E + F). El uso de estos aditivos no se considera esencial para la presente invención. Cabe mencionar, por ejemplo, los tensoactivos, los cuales ayudan a regular la tensión superficial de la formulación de los revestimientos y permite lograr buenas propiedades de aplicación.

Conforme al documento EP 0 035 272 por ejemplo pueden utilizarse siliconas, como los diferentes tipos de polimetil siloxano en concentraciones de 0,0001 a 2 % en peso. Otros aditivos habitualmente utilizados son los absorbentes de UV, los cuales pueden utilizarse en concentraciones de por ejemplo 0,2 a 5 % en peso, preferiblemente de 2 a 5 % en peso. Puede seleccionarse un absorbente de UV, por ejemplo a partir del grupo de los hidroxil benzotriazoles, triazinas y hidroxil benzofenonas (ver por ejemplo el documento EP 247 480). Tales absorbentes de UV son aditivos que se utilizan para la fotooxidación.

El revestimiento según la presente invención permite producir revestimientos resistentes a las condiciones de intemperie (duradero) y a las rayaduras sobre sustratos de plástico. Los sustratos de plástico pueden ser por ejemplo policarbonatos, poliestirenos, poliéster, por ejemplo tereftalato de polietileno (PET), los cuales pueden estar modificados con glicoles y tereftalato de polibutileno (PBT), copolímeros cicloolefínicos (COC), copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno y/o poli(met)acrilatos. Se prefieren los policarbonatos, los polímeros cicloolefínicos y los poli(met)acrilatos, siendo que los poli(met)acrilatos son especialmente preferidos. Los policarbonatos son conocidos por cualquiera experto en la técnica. Los policarbonatos formalmente pueden verse como poliéster de ácido carbónico y compuestos de dihidroxilo alifáticos o aromáticos. Pueden obtenerse fácilmente mediante reacción de diglicoles o bisfenoles con diésteres de fósgeno o ácido carbónico en reacciones de policondensación y esterificación. Se prefieren los policarbonatos derivados de bisfenoles. Entre estos bisfenoles se encuentran 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (Bisfenol A), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)butano (Bisfenol B), 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano (Bisfenol C), 2,2'-metilendifenol (Bisfenol F), 2,2-bis(3,5-dibrom-4-hidroxi-fenil) propano (Tetrabrombisfenol A) y 2,2-Bis(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil) propano (Tetrametilbisfenol A). Normalmente, estos policarbonatos aromáticos se obtienen mediante policondensación o transesterificación de superficie, pudiéndose encontrar una descripción detallada en Ency. Polym. Sci. Eng. 11, 648-718. Los polímeros cicloolefínicos son polímeros que se forman mediante el uso de olefinas cíclicas, especialmente de olefinas policíclicas. Entre las olefinas cíclicas se encuentran por ejemplo olefinas monocíclicas, como ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexeno, ciclohepteno, ciclooctano así como derivados de alquilo de dichas olefinas monocíclicas con de 1 a 3 átomos de carbono, como metilo, etilo o propilo, como por ejemplo metilciclohexeno o dimetilciclohexeno, así como derivados de arilato y/o metacrilato de estos compuestos mono cíclicos. También pueden utilizarse cicloalcanos con cadenas laterales olefínicas tales como las olefinas cíclicas, como por ejemplo metacrilato de ciclopentilo. Se prefieren los compuestos olefínicos policíclicos en puente. Estos compuestos olefínicos policíclicos también pueden poseer el doble enlace en el anillo, tales como cicloalquenos policíclicos en puente, así como en las cadenas laterales. Algunos ejemplos son los derivados de vinilo, derivados de aliloxicarboxi y derivados de (met)acriloxi de compuestos policíclicos de cicloalcano. Estos compuestos pueden contener otros sustituyentes alquilo, arilo o aralquilo. Algunos ejemplos de compuestos policíclicos son, a modo no restrictivo, biciclo[2.2.1]hept-2-eno (norborneno), biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno (2,5-norbornadieno), etilbiciclo[2.2.1]hept-2-eno (etilnorborneno), etilidenciclo[2.2.1]hept-2-eno (etiliden-2-norborneno) fenilbiciclo[2.2.1]hept-2-eno, biciclo[4.3.0]nona-3,8-dieno, triciclo[4.3.0.12,5]-3-deceno, triciclo[4.3.0.12,5]-3,8-decen-(3,8-dihidrodiciclopentadieno), triciclo[4.4.0.12,5]-3-undeceno, tetraciclo[4.4.0.12,5,17,10]-3-dodeceno, etilidenciclo[4.4.0.12,5,17,10]-3-dodeceno, metiloxi carboniltetraciclo[4.4.0.12,5,17,10]-3-dodeceno, etiliden-9-etiltetraciclo[4.4.0.12,5,17,10]-3-dodeceno, pentaciclo[4.7.0.12,5,0,0,3,13,19,12]-3-pentadeceno, pentaciclo[6.1.13,6,0,2,7,0,9,13]-4-pentadeceno, hexaciclo[6.6.1.13,6.11,0,13,0,2,7,0,9,14]-4-heptadeceno, dimetilhexaciclo-[6.6.1.13,6.11,0,13,0,2,7,0,9,14]-4-heptadeceno, bis(aliloxicarboxi)triciclo[4.3.0.12,5]-decano, bis(metacriloxi)triciclo[4.3.0.12,5]-decano, bis(acriloxi)triciclo[4.3.0.12,5]-decano. Los polímeros cicloolefínicos pueden obtenerse a partir de al menos uno de los compuestos cicloolefínicos mencionados, especialmente compuestos policíclicos de carbohidrato.

Es posible obtener el polímero cicloolefínico mediante polimerización radicalaria, utilizando luz o un iniciador para la formación de radicales.

Un sustrato de plástico preferido contiene poli(met)acrilatos y poliolefinas. Los sustratos de plástico pueden prepararse utilizando los polímeros mencionados en la presente memoria. En general, pueden utilizarse los materiales termoplásticos para determinados procesos, como extrusión o moldeo por inyección.

#### Experimental

Para ilustrar la práctica de la presente invención, se describen los siguientes ejemplos, donde partes han de entenderse como partes en peso. La invención se refiere a los siguientes ejemplos. Los ejemplos solamente de proporcionan con el propósito de ilustrar la invención y no pretenden limitar el alcance de la misma.

#### Ejemplos

##### I. Polímeros utilizados como piezas de plástico

A1) PP/EPDM, relleno mineral, Finalloy® 720/1, suministrado por Total Fina.

A2) PC/PET, relleno mineral, Makroblend® UT235M, suministrado por Covestro.

Los polímeros comercialmente disponibles se transformaron a la forma de placas mediante moldeo por inyección con la técnica conocida.

##### II. Ensayo de pintura

## ES 2 825 903 T3

### II.A) Materiales de partida para revestimientos

II.A1) Imprimador gris pizarra conductor Wörwag, suministrado por KARL WÖRWAG Lack-und Farbenfabrik GmbH & Co KG.

II.A2) Revestimiento base negro uni MB 9040, suministrado por BASF Coatings.

5 II.A3) Recubrimiento incoloro Worwag 11141, suministrado por KARL WÖRWAG Lack-und Farbenfabrik GmbH & Co KG.

### II.B) Aditivos

II.B1) Endurecedor WW, suministrado por KARL WÖRWAG Lack-und Farbenfabrik GmbH & Co KG.

II.C ) Materiales de partida aptos para curado con UV y ES según la invención

10 II.C1) Imprimador Formel, suministrado por Sartomer (ver Tablas 1 y 2).

II.C2) Revestimiento base (BC) Formel, suministrado por Sartomer (ver Tabla 3).

II.C3) Revestimiento incoloro (CC) Formel, suministrado por Sartomer (ver Tabla 4).

### Activación de las placas

15 Llama alimentada a gas: el flameado de las placas se llevó a cabo utilizando gas de la cañería municipal mezclado con aire en la relación 1 a 8 y a una distancia del cabezal del quemador de 100 mm de la superficie del sustrato.

### Preparación

#### Imprimador e isocianato

100 partes imprimador gris pizarra conductor Wörwag y 10 partes dependiendo de los ejemplos II. B1 se mezclaron brevemente antes del uso a 600 r.p.m. y con un disco conocido por un técnico durante 3 min.

20 Revestimiento base e isocianato

100 partes revestimiento base: negro uni MB 9040 y 5 partes dependiendo de los ejemplos II.B1 se mezclaron brevemente antes del uso a 600 r.p.m. y con un disco conocido por un técnico durante 3 min.

#### Revestimiento incoloro e isocianato

25 100 partes revestimiento incoloro 11141 y 35 partes dependiendo de los ejemplos II.B1 se mezclaron brevemente antes del uso a 600 r.p.m. y con un disco conocido por un técnico durante 3 min. Después de activación y dependiendo del ejemplo, las placas se revistieron con imprimador, revestimiento base y revestimiento incoloro bajo las siguientes condiciones:

30 Imprimador: imprimador gris pizarra conductor Wörwag, aplicado con una pistola en dos manos para lograr un espesor de la capa seca de 12  $\mu$ m. El imprimador se secó durante 25 min a 85°C y a continuación, dependiendo del ejemplo, se aplicó el revestimiento base.

Imprimador no según la presente invención P1 o imprimador según la invención P2, aplicado con una pistola en dos manos para lograr un espesor de la capa seca de 12  $\mu$ m. Utilizando una lámpara de la compañía Heraeus con una potencia de 120 W a una velocidad de la transportadora de 10 m/min el curado se llevó a cabo y dependiendo del ejemplo, se aplicó el revestimiento base.

35 Tabla 1: Imprimador P1; fórmula no según la invención

| Fórmula        | Tipo de componente vs invención                 | Proveedor |
|----------------|---|-----------|
| CN704 (35%)    | A) Diacrilato de poliéster<br>(Mw~5000 g : mol) | Sartomer  |
| SR9003 (16,5%) | E) Diluyente reactivo difuncional               | "         |
| SR256 (13,2%)  | C) Monómero hidrofílico                         | "         |

## ES 2 825 903 T3

| Fórmula                     | Tipo de componente vs invención         | Proveedor |
|-----------------------------|---|-----------|
| SR217 (24,3%)               | B) Monómero de baja tensión superficial | "         |
| SR454 (5%)                  | E) Diluyente reactivo                   | "         |
| Benzo (2%)<br>(Benzofenona) |   |           |
| Darocure® 1173 (4%)         | D) Fotoiniciador                        |           |

Tabla 2: Imprimador P2; fórmula según la invención

| Fórmula             | Tipo de componente vs invención   | Proveedor |
|---------------------|---|-----------|
| PRO21407 (35%)      | A) Oligómero de diacrilato de uretano con 4,9% NCO libres<br><br>(contiene poliéster) | Sartomer  |
| SR9003 (15%)        | E) Diluyente reactivo difuncional   | "         |
| SR256 (12%)         | C) Monómero hidrofílico   | "         |
| SR217 (22%)         | B) Monómero de baja tensión superficial   | "         |
| SR9051 (10%)        | F) Promotor de la adhesión con ácido  | "         |
| Benzo (2%)          |   |           |
| Darocure® 1173 (4%) | D) Fotoiniciador  | Ciba      |

5 Revestimiento base: negro uni MB 9040, aplicado con una pistola en dos manos para lograr un espesor de la capa seca de 15  $\mu\text{m}$ . El revestimiento base se secó durante 25 min a 85°C y a continuación, dependiendo del ejemplo, se aplicó el revestimiento incoloro.

10 Revestimiento base según la presente invención BC, aplicado con una pistola en dos manos para lograr un espesor de la capa seca de 12  $\mu\text{m}$ . Utilizando una lámpara de la compañía Heraus con una potencia de 120 W a una velocidad de la transportadora de 10 m/min el curado se llevó a cabo y a continuación, dependiendo del ejemplo, se aplicó el revestimiento incoloro.

Tabla 3: Revestimiento base (BC); fórmula según la invención

| Fórmula       | Tipo de componente vs invención                              | Proveedor |
|---------------|--|-----------|
| CN820 (35%)   | A) Oligómero de diacrilato<br><br>Mw~11000                   | Sartomer  |
| PRO21407(10%) | A) Oligómero de diacrilato de uretano con 4,9% de NCO libres | "         |

## ES 2 825 903 T3

| Fórmula             | Tipo de componente vs invención         | Proveedor |
|---------------------|---|-----------|
| SR9003 (15%)        | C) Diluyente reactivo difuncional       | "         |
| SR256 (12%)         | C) Monómero hidrofílico                 |           |
| SR217 (22%)         | B) Monómero de baja tensión superficial | "         |
| Benzo (2%)          |   |           |
| Darocure® 1173 (4%) | D) Fotoiniciador                        | Ciba      |

Revestimiento incoloro: recubrimiento incoloro de alto brillo Wörwag 11141, aplicado con una pistola en dos manos para lograr un espesor de la capa seca de 35 µm. El revestimiento incoloro se secó durante 30 min a 85°C.

- 5 Revestimiento incoloro según la presente invención: CC-Formel de Sartomer, aplicado con una pistola en dos manos para lograr un espesor de la capa seca de 35 µm. Utilizando una lámpara de la compañía Heraus con una potencia de 120 W a una velocidad de la transportadora de 10 m/min el curado se llevó a cabo.

Tabla 4: Revestimiento incoloro; fórmula no según la invención

| Fórmula            | Tipo de componente vs invención                                     | Proveedor |
|--------------------|---|-----------|
| CN9210 (25%)       | A) Oligómero de hexaacrilato de uretano, Mw~1500                    | Sartomer  |
| CN9001 (10%)       | A) Oligómero de diacrilato de Uretano, Mw 3250 (contiene poliéster) | "         |
| SR238 (35%)        | E) Diluyente reactivo difuncional                                   | "         |
| SR833S (20%)       | E) Diluyente reactivo difuncional                                   | "         |
| SR285 (4%)         | C) Monómero hidrofílico   | "         |
| SR506 (3%)         | B) Monómero de baja tensión superficial                             | "         |
| Irgacure® 184 (3%) | D) Fotoiniciador  | BASF      |

- 10 También dependiendo del ejemplo, el paso de activación no se llevó a cabo. Las placas no activadas se revistieron con imprimador, revestimiento base y revestimiento incoloro bajo las siguientes condiciones:

Imprimador: imprimador gris pizarra conductor Wörwag, aplicado con una pistola en dos manos para lograr un espesor de la capa seca de 12 µm. El imprimador se secó durante 25 min a 85°C y a continuación, dependiendo del ejemplo, se aplicó el revestimiento base.

- 15 Imprimador según la presente invención: Imprimador Formel de Sartomer, aplicado con una pistola en dos manos para lograr un espesor de la capa seca de 12 µm. Utilizando una lámpara de la compañía Heraus con una potencia de 120

W a velocidad de la transportadora de 10 m/min el curado se llevó a cabo y a continuación, dependiendo del ejemplo, se aplicó el revestimiento base.

5 Revestimiento base: negro uni MB 9040, aplicado con una pistola en dos manos para lograr un espesor de la capa seca de 15 µm. El revestimiento base se secó durante 25 min a 85°C y a continuación, dependiendo del ejemplo, se aplicó el revestimiento incoloro.

Revestimiento base según la presente invención: BC-Formel de Sartomer, aplicado con una pistola en dos manos para lograr un espesor de la capa seca de 12 µm. Utilizando una lámpara de la compañía Heraus con una potencia de 120 W a una velocidad de la transportadora de 10 m/min el curado se llevó a cabo y a continuación, dependiendo del ejemplo, se aplicó el revestimiento incoloro.

10 Revestimiento incoloro: recubrimiento incoloro de alto brillo Wörwag 11141, aplicado con una pistola en dos manos para lograr un espesor de la capa seca de 35 µm. El revestimiento incoloro se secó durante 30 min a 85°C.

15 Revestimiento incoloro según la presente invención: CC-Formel de Sartomer, aplicado con una pistola en dos manos para lograr un espesor de la capa seca de 35 µm. Utilizando una lámpara de la compañía Heraus con una potencia de 120 W a una velocidad de la transportadora de 10 m/min el curado se llevó a cabo. Después de acondicionamiento, se llevaron a cabo los ensayos de pintado.

Las placas pintadas se sometieron a los siguientes ensayos:

Ensayo de chorro de vapor (SJ)

Este ensayo se utiliza para evaluar la adhesión de pinturas en la superficie de piezas de plástico pintadas para uso en exteriores así como para evaluar la laminación.

20 Procedimiento:

A preparación de la muestra: homogénea, tamaño > 5 x 13 cm.

B Impacto: cruz de San Andrés (conforme a DIN 55662 1. Rayadura > 12 cm, 2. Rayadura > 5 cm).

C Posición: fija, centro del chorro en el punto medio de la cruz de San Andrés, el chorro cubre la rayadura en la dirección longitudinal.

25 D Ensayo: la muestra se recibe conforme a los parámetros de ensayo definidos en DIN55 662.

E Evaluación: evaluación visual utilizando la comparación de fotografías conforme a DIN 55 662.

F Resultados: evaluación utilizando comparación de fotografías conforme a DIN 55 662, siendo que cw 0 y 1 = verde, cw 2 = amarillo, cw 3 a 5 = rojo.

Parámetro de ensayo: conforme a DIN 55662 Verfahren B.

30 Ensayo con chorro de vapor después del choque térmico (SJ después de TS)

El tiempo para TS es 3 ciclos. Cada ciclo duró 15 h a 105°C, 30 min a 23 ± 2°C, 8 h a -40°C y 30 min a 23 ± 2°C, utilizando para el ensayo el chorro de vapor descrito anteriormente.

Los resultados de SJ y SJ después de los ensayos de TS se resumen en la Tabla 5. Se utilizaron 20 muestras para cada ensayo.

Tabla 5: Resultados de adhesión de pinturas

| Exp.                               | 1comp    | 2comp           | 3           | 4               | 5comp     | 6comp            | 7         | 8                | 9        | 10               | 11      | 12               |
|------------------------------------|----------|-----------------|-------------|-----------------|-----------|------------------|-----------|------------------|----------|------------------|---------|------------------|
| Sustrato                           | Fin. 720 | Makro<br>UT235M | Fin.<br>720 | Makro<br>UT235M | Fin. 720  | Makro.<br>UT235M | Fin. 720  | Makro.<br>UT235M | Fin. 720 | Makro.<br>UT235M | Fin.720 | Makro.<br>UT235M |
| Activación<br>Y/N                  | Y        | N               | Y           | N               | Y         | N                | Y         | N                | Y        | N                | Y       | N                |
| Imprimador                         | R1471    | R1471           | P2          | P1              | R1471     | R1471            | R1471     | R1471            | R1471    | R1471            | P2      | P1               |
| Revestimiento<br>base<br>(BC )     | nada     | nada            | nada        | nada            | negro uni | negro uni        | negro uni | negro uni        | BC       | BC               | BC      | BC               |
| Revestimiento<br>incolore<br>(CC ) | nada     | nada            | nada        | nada            | R3209E    | R3209E           | CC        | CC               | R3209E   | R3209E           | CC      | CC               |
| Chorro de<br>vapor (Sj)cw<br>0,1   | 10       | 10              | 10          | 8               | 9         | 9                | 9         | 9                | 9        | 9                | 10      | 10               |
| SJ >cw1                            | 0        | 0               | 0           | 2               | 1         | 1                | 1         | 1                | 1        | 1                | 0       | 0                |
| TS                                 |          |                 |             |                 |           |                  |           |                  |          |                  |         |                  |
| cw 0,1                             | 15       | 16              | 18          | 19              | 17        | 19               | 18        | 20               | 18       | 20               | 20      | 20               |
| TS>cw1                             | 5        | 4               | 2           | 1               | 3         | 1                | 2         | 0                | 2        | 0                | 0       | 0                |

Los experimentos 4, 7 y 8 de la Tabla 5 no son según la presente invención.

Estos resultados muestran que:

El uso del imprimador según la invención mejora la adhesión al sustrato en comparación con las composiciones convencionales.

- 5 El uso del imprimador según la invención mejora la adhesión de la intercapa en comparación con las composiciones convencionales.

El uso del imprimador según la invención mejora la adhesión al sustrato y la adhesión de la intercapa en comparación con las composiciones convencionales.

- 10 El uso del revestimiento base según la invención mejora la adhesión al sustrato en comparación con las composiciones convencionales.

El uso del revestimiento base según la invención mejora la adhesión de la intercapa en comparación con las composiciones convencionales.

El uso del revestimiento base según la invención mejora la adhesión al sustrato y la adhesión de la intercapa en comparación con las composiciones convencionales.

- 15 El uso del revestimiento incoloro según la invención mejora la adhesión al sustrato en comparación con las composiciones convencionales.

El uso del revestimiento incoloro según la invención mejora la adhesión de la intercapa en comparación con las composiciones convencionales.

- 20 El uso del revestimiento incoloro según la invención mejora la adhesión al sustrato y la adhesión de la intercapa en comparación con las composiciones convencionales.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de revestimiento para curado con radiación, siendo que la misma se caracteriza por que comprende:
  - 5 A) de 20 a 60, preferiblemente de 20 a 50 % en peso de al menos un oligómero que posee al menos dos insaturaciones etilénicas, dicho oligómero es un (met)acrilato de uretano que posee grupos isocianato libres y posee un contenido de grupos isocianato libres de 0,5 a 20%,
  - 10 B) de 0,1 a 35, preferiblemente de 0,1 a 30 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica, preferiblemente un monómero de (met)acrilato que posee una tensión superficial medida según el método del ángulo de contacto NF EN14370 que es menor que 35 mN/m, preferiblemente menor que 32 mN/m y más preferiblemente de 25 a 30 mN/m,
  - C) de 0,1 a 20, preferiblemente de 0,5 a 20 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica, preferiblemente un monómero de (met)acrilato con alta hidrofiliicidad que posee un parámetro de solubilidad de Hansen  $\delta_p$  calculado conforme al método descrito en "Hansen Solubility Parameters: a user's handbook" de Charles M. Hansen ISBN 068494-1525-5 (Capítulo I, Tabla 1.1) mayor que 4 MPa<sup>1/2</sup>, preferiblemente mayor que 5 MPa<sup>1/2</sup>,
  - 15 D) 0 a 10, preferiblemente 0 a 5 % en peso de al menos un fotoiniciador,
  - E) 0 a 75, preferiblemente 5 a 60 % en peso de un diluyente reactivo a seleccionar a partir de al menos un monómero con insaturación etilénica distinto de B) y C) y que posee al menos un grupo con insaturación etilénica, preferiblemente grupo (met)acrílico,
  - 20 F) 0 a 20, preferiblemente 0 a 15 % en peso de un éster fosfórico que comprende un grupo (met)acrilato utilizado como promotor de la adhesión y

donde la suma de los % en peso de los componentes A + B + C + D + E + F es 100%.
2. Composición de revestimiento para curado con radiación según la reivindicación 1, siendo que la misma se caracteriza por que comprende los componentes A), B), C) y E).
- 25 3. Composición de revestimiento para curado con radiación según la reivindicación 1, siendo que la misma se caracteriza por que comprende los componentes A), B), C) y D).
4. Composición de revestimiento para curado con radiación según la reivindicación 3, siendo que la misma se caracteriza por que asimismo comprende el componente E).
5. Composición de revestimiento para curado con radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, siendo que la misma se caracteriza por que es una composición para curado con UV y/o EB.
- 30 6. Composición de revestimiento para curado con radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, siendo que la misma se caracteriza por que es una composición de revestimiento base.
7. Composición de revestimiento para curado con radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, siendo que la misma se caracteriza por que es una composición de revestimiento incoloro.
- 35 8. Composición de revestimiento para curado con radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, siendo que la misma se caracteriza por que es una composición de revestimiento imprimador.
9. Composición de revestimiento para curado con radiación según la reivindicación 8, siendo que la misma se caracteriza por que dicho oligómero A) posee un contenido de grupos isocianato libres de 1 a 15% en peso de grupos NCO.
- 40 10. Composición de revestimiento para curado con radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, siendo que la misma se caracteriza por que dicho oligómero A) posee de 2 a 6 grupos de ácido (met)acrílico, preferiblemente grupos acrilato.
11. Composición de revestimiento para curado con radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, siendo que la misma se caracteriza por que es una composición de revestimiento pigmentada o sin pigmentar.
- 45 12. Composición de revestimiento para curado con radiación según la reivindicación 11, siendo que la misma se caracteriza por que es una pintura o a barniz.
13. Revestimiento reticulado que se obtiene mediante el curado con radiación de al menos una capa de al menos una composición de revestimiento reticulante según lo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Revestimiento reticulado según la reivindicación 13, siendo que el mismo se caracteriza por que es un imprimador, un revestimiento base o un revestimiento incoloro.

15. Uso de una composición de revestimiento según lo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, para revestimientos que poseen una mejor adhesión sobre superficies de plástico.
16. Uso según la reivindicación 15, siendo que el mismo se caracteriza por que dicho uso es para revestir superficies de piezas no planas que contienen plásticos, preferiblemente en el sector automotor.
- 5 17. Uso según la reivindicación 15 o 16, siendo que el mismo se caracteriza por que se utiliza en al menos una capa o en una o en múltiples capas sobre dicha superficie de plástico y por que, para cada una de dichas capas, se cura por radiación UV y/o EB.
- 10 18. Uso según la reivindicación 15 o 16, siendo que el mismo se caracteriza por que dicha composición de revestimiento se utiliza como un imprimador y/o como un revestimiento base y/o como un revestimiento incoloro o como una combinación binaria o ternaria de estos usos sobre dicha superficie de plástico (sustrato de plástico).
19. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, siendo que el mismo se caracteriza por que dicho plástico se selecciona a partir de:
- termoplásticos, preferiblemente dichos termoplásticos se seleccionan a partir de poliolefinas (poliolefinas no halogenadas), poli(met)acrilatos, poliestireno, cloruro de polivinilo (PVC), poliamidas, poliuretanos, 15 policarbonatos, ácido poliláctico (PLA), poliésteres saturados como PET (tereftalato de polietileno), etilenpropileno-dieno (EPDM), acrilonitrilo-estireno-butadieno (ABS), polímeros de vinilo a seleccionar a partir de polímeros halogenados distintos de PVC que son polímeros clorados (distintos de PVC) como policlorovinilideno o son polímeros fluorados, especialmente polifluorovinilideno, politetrafluoretileno o policlorotrifluoretileno, más preferiblemente, dichos termoplásticos se seleccionan a partir de poliolefinas, 20 poli(met)acrilatos, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, cloruro de polivinilo, ABS, PS, EPDM o a partir de
  - los termofraguantes, preferiblemente a seleccionar a partir de resinas fenólicas, resinas epoxi, resinas de poliéster insaturado, resinas con grupos furánicos, resinas con grupos urea, resinas de melamina, resinas de poliuretano, más preferiblemente dichos termofraguantes se seleccionan a partir de resinas fenol, resinas epoxi, resinas PU, resinas de poliéster insaturado o 25
  - a partir de mezclas de los mencionados termoplásticos o los mencionados termofraguantes
  - a partir de polímeros reforzados con fibra o materiales compuestos derivados de los mencionados termoplásticos o termofraguantes, como composiciones para moldeoado SMC o BMC.
- 30 20. Pieza no plana que comprende una superficie de plástico revestida con al menos una capa de un revestimiento obtenible a partir del curado con radiación de al menos una composición de revestimiento según lo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
21. Pieza no plana según la reivindicación 20, siendo que la misma se caracteriza por que dicho revestimiento es un imprimador y/o un revestimiento base y/o un revestimiento incoloro.
- 35 22. Pieza no plana según la reivindicación 20 o 21, siendo que la misma se caracteriza por que es para aplicaciones automotrices.