



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 589 132

51 Int. Cl.:

C09D 133/14 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01) C09D 133/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 12.07.2013 PCT/EP2013/064751

(87) Fecha y número de publicación internacional: 23.01.2014 WO14012852

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 12.07.2013 E 13737216 (5)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 01.06.2016 EP 2875082

(54) Título: Masas de recubrimiento endurecibles por radiación de secado rápido

(30) Prioridad:

20.07.2012 US 201261673742 P 20.07.2012 EP 12177220

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 10.11.2016

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%) Carl-Bosch-Strasse 38 67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

BECK, ERICH y SCHWALM, REINHOLD

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Masas de recubrimiento endurecibles por radiación de secado rápido

5

10

15

20

25

35

50

La presente invención describe masas de recubrimiento endurecibles por radiación de baja viscosidad de secado a temperatura más baja que dan recubrimientos con alta resistencia al rayado, alta flexibilidad y baja necesidad de disolvente, procedimientos para su preparación y su uso.

Para alcanzar una alta resistencia al rayado mediante masas de recubrimiento endurecibles por radiación deberán utilizarse compuestos con una alta funcionalidad de grupos (met)acrilato. Sin embargo, éstos son la mayoría muy viscosos y frecuentemente conducen a un recubrimiento quebradizo. Para reducir la viscosidad se utiliza principalmente disolvente, lo que, sin embargo, conduce a una emisión de constituyentes orgánicos volátiles (VOC). Para además elevar la flexibilidad, sería deseable utilizar monómeros que dieran un recubrimiento blando, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo monofuncionales.

El uso de (met)acrilatos de alquilo en masas de recubrimiento endurecibles por radiación se obstaculizó en el pasado reiteradamente porque los (met)acrilatos de alquilo de este tipo son perjudiciales para la salud y además presentan una alta volatilidad, de manera que en la aplicación de aquellos (met)acrilatos de alquilo el personal está expuesto a una exposición a estas sustancias. Sin embargo, los (met)acrilatos de alquilo de este tipo son sustancias de utilización favorables, de manera que la utilización sería deseable debido a motivos económicos. Desde el punto de vista técnico, en favor de los (met)acrilatos de alquilo está que en la cadena de valor añadido pueden obtenerse directamente a partir del ácido (met)acrílico, mientras que los (met)acrilatos de mayor funcionalidad, por ejemplo, triacrilato de trimetilolpropano, están más abajo. Así, los últimos generalmente se preparan a partir de (met)acrilatos de alquilo, por lo que están dos escalones más abajo del ácido (met)acrílico en la cadena de valor añadido.

Sin embargo, la utilización de aquellos (met)acrilatos de alquilo en masas de recubrimiento endurecibles por radiación fracasa frecuentemente a causa de que los (met)acrilatos de alquilo no son suficientemente compatibles en muchas masas de recubrimiento endurecibles por radiación.

El documento WO-A-2008 075806 no describe el componente (D) y el documento US-A-2004 235 977 no da a conocer una combinación de componentes (A) a (D).

La presente invención se basó en el objetivo de poner a disposición masas de recubrimiento endurecibles por radiación con viscosidad más baja, que ya se sequen a temperaturas bajas y proporcionen recubrimientos con al mismo tiempo alta flexibilidad y alta resistencia al rayado. El objetivo se alcanzó mediante masas de recubrimiento endurecibles por radiación, que contienen

- 30 (A) al menos un (met)acrilato multifuncional con un peso molecular de no más de 1000 g/mol y una funcionalidad de al menos cuatro,
 - (B) al menos un (met)acrilato de alquilo monofuncional que como homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea de no más de 0 °C.
 - (C) al menos un (met)acrilato de uretano que presenta al menos un grupo isocianato libre y al menos un grupo (met)acrilato,
 - (D) al menos un (met)acrilato multifuncional con un peso molecular de más de 1000 g/mol y una funcionalidad de al menos cinco.
 - (E) opcionalmente al menos un disolvente, seleccionado del grupo constituido por el grupo constituido por hidrocarburos, cetonas, ésteres alquílicos de ácidos alcanoicos, éteres y sus mezclas,
- 40 (F) opcionalmente al menos una amina y/o alcohol,
 - (G) opcionalmente al menos un fotoiniciador y
 - (H) opcionalmente al menos un adyuvante de barniz.

Las masas de recubrimiento según la invención se secan a temperatura baja y muestran una alta flexibilidad, lo que, por ejemplo, tiene como consecuencia una buena capacidad de flexión o capacidad de punción del recubrimiento, así como una alta resistencia al rayado, lo que se muestra, por ejemplo, en una buena retención de brillo del recubrimiento.

En el caso del componente (A) se trata de al menos un (met)acrilato con funcionalidad, por ejemplo una a cuatro, preferiblemente una a tres, con especial preferencia una a dos y de manera muy especialmente preferida un (met)acrilato multifuncional con un peso molecular de no más de 1000 g/mol, preferiblemente no más de 800 y con especial preferencia no más de 600 g/mol y una funcionalidad de al menos cuatro, por ejemplo cuatro a ocho y preferiblemente cuatro a seis.

En el caso del componente (A) se trata preferiblemente de los (met)acrilatos de los alcoholes multifuncionales correspondientes, es decir, alcoholes con una funcionalidad de al menos cuatro. Ejemplos de alcoholes

multifuncionales de este tipo son ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, diglicerina, así como alcoholes de azúcar como, por ejemplo, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalt.

Son también posibles como alcoholes multifuncionales los productos de una a veinte veces y con especial preferencia de tres a diez veces etoxilados, propoxilados o etoxilados y propoxilados mixtos, y especialmente productos exclusivamente etoxilados de los últimos alcoholes mencionados.

En una forma de realización preferida, el componente (A) está seleccionado del grupo constituido por tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol, que opcionalmente pueden estar respectivamente de una a veinte veces etoxilados, propoxilados o etoxilados y propoxilados mixtos, con especial preferencia se trata de tetraacrilato de pentaeritritol.

En el caso del componente (B) se trata de al menos un (met)acrilato de alquilo, por ejemplo, de funcionalidad una a cuatro, preferiblemente una a tres, con especial preferencia una o dos y de manera muy especialmente preferida una (met)acrilato de alquilo monofuncional que como homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea de no más de 0 °C.

En el caso de los (met)acrílatos de alquilo (B) se trata preferiblemente de ésteres del ácido (met)acrílico de alcanoles que presentan 2 a 12 átomos de carbono.

10

30

40

Con especial preferencia, los (met)acrilatos de alquilo (B) presentan un punto de ebullición a presión normal de al menos 140 °C, de manera muy especialmente preferida de al menos 200 °C. Esto provoca una volatilidad baja de los (met)acrilatos de alquilo (B).

Se prefiere muy especialmente el componente (B) seleccionado del grupo constituido por acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de iso-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 3-propilheptilo, acrilato de n-decilo, acrilato de laurilo, metacrilato de n-pentilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de n-decilo y metacrilato de laurilo.

En el caso del componente (B) se trata especialmente de un (met)acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo o acrilato de 3-propilheptilo.

A este respecto es sorprendente que, a pesar de la utilización de (met)acrilatos de alquilo (B) que presentan una temperatura de transición vítrea relativamente baja, no obstante pueden obtenerse recubrimientos resistentes al rayado. Además, mediante el uso de los (met)acrilatos de alquilo (B) en las masas de recubrimiento según la invención para conseguir una viscosidad baja puede omitirse en gran medida o completamente la utilización de disolventes.

En el caso del componente (C) se trata de al menos un (met)acrilato de uretano, por ejemplo, uno a dos, preferiblemente uno o dos y con especial preferencia un (met)acrilato de uretano que presenta al menos un grupo isocianato libre y al menos un grupo (met)acrilato.

El componente (C) presenta al menos un grupo isocianato, preferiblemente al menos dos.

35 El contenido de NCO (calculado como 42 g/mol) del componente (C) deberá ascender a al menos el 5 % en peso, preferiblemente del 10 al 25, con especial preferencia 12 al 23 y de manera muy especialmente preferida 14 al 16 % en peso.

La viscosidad del componente (C) (según DIN EN ISO 3219 (tasa de cizallamiento D, 100 s⁻¹) a 23 °C) asciende a preferiblemente 200 a 10000 mPas, con especial preferencia 400 a 5000 y de manera muy especialmente preferida 1000 a 2000 mPas.

El peso molar promedio del componente (C) asciende preferiblemente a de 284 a 2000 g/mol, con especial preferencia 350 a 1500 y de manera muy especialmente preferida de 400 a 1000 g/mol.

El componente (C) presenta al menos un grupo (met)acrilato, preferiblemente uno a tres, con especial preferencia al menos dos grupos (met)acrilato.

45 En una forma de realización preferida, en el caso del componente (C) se trata de compuestos de fórmula,

en la que

10

15

20

25

35

n representa un número positivo que de media estadística es >1, preferiblemente más de 1 y hasta 5, con especial preferencia al menos 1,1 y hasta 3.

5 Los compuestos (C) son adecuados para mejorar la compatibilidad de los componentes (B) y (D) que frecuentemente tienden a una segregación, en la masa de recubrimiento según la invención, por lo tanto, hacen de solubilizante para estos componentes.

Además, puede suponerse que dentro de la masa de recubrimiento los grupos isocianato libres reaccionan durante el endurecimiento en la atmósfera con humedad, por ejemplo, a partir de una imprimación que ya se encuentra en el sustrato o a partir del aire, y se convierten en grupos amino que, por su parte, pueden a su vez reaccionar con grupos isocianato todavía presentes, de manera que en la masa de recubrimiento, además del endurecimiento por radiación, todavía está disponible otro mecanismo de endurecimiento o reticulación posterior.

Generalmente, en el caso del componente (C) se trata del producto de reacción de

- al menos un di- o poliisocianato (ciclo)alifático (C1)
- con al menos un compuesto (C2) con al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo (met)acrilato, así como
- opcionalmente con al menos un compuesto (C3) con al menos dos grupos reactivos con isocianato.

Los compuestos (C1) que se consideran son di- y poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, abreviados en este documento (ciclo)-alifáticos, con una funcionalidad NCO de al menos 1,8, preferiblemente 1,8 a 5, y con especial preferencia 2 a 4, así como sus isocianuratos, biuret, alofanatos y uretdionas, que pueden obtenerse a partir de estos diisocianatos subyacentes en forma monomérica mediante oligomerización.

El contenido de grupos isocianato, calculado como NCO = 42 g/mol, asciende generalmente a del 5 al 25 % en peso.

En el caso de los diisocianatos se trata preferiblemente de isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Ejemplos de diisocianatos habituales son diisocianatos alifáticos como tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados de lisindiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, trimetilhexanodiisocianato o tetrametilhexanodiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatomoetil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano.

30 También pueden estar presentes mezclas de los diisocianatos mencionados.

Se prefieren hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, isoforondiisocianato y di(isocianatociclohexil)metano, se prefiere especialmente hexametilendiisocianato.

Como poliisocianatos se consideran poliisocianatos que presentan grupos isocianurato, uretdiondiisocianatos, poliisocianatos que presentan grupos biuret, poliisocianatos que presentan grupos uretano o alofanato, poliisocianatos que contiene grupos oxadiazintriona, poliisocianatos modificados con uretonimina de diisocianatos alifáticos con en total 6 a 20 átomos de C y/o diisocianatos cicloalifáticos con en total 6 a 20 átomos de C.

Los di- y poliisocianatos que van a utilizarse tienen preferiblemente un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42) del 10 al 60 % en peso referido a (la mezcla de) di- y poliisocianato,

preferiblemente 15 al 60 % en peso y con especial preferencia 20 al 55 % en peso.

Se prefieren di- y poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo, los diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos previamente mencionados, o sus mezclas.

Además se prefieren

15

20

25

45

50

- 1) Poliisocianatos que presentan grupos isocianurato de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos. Se prefieren especialmente a este respecto los isocianato-isocianuratos alifáticos o cicloalifáticos correspondientes y especialmente los basados en hexametilendiisocianato e isoforondiisocianato. En el caso de los isocianuratos presentes a este respecto se trata especialmente de tris-isocianatoalquil- o tris-isocianatocicloalquil-isocianuratos, que representan trímeros cíclicos de los diisocianatos, o de mezclas con sus homólogos superiores que presentan más de un anillo de isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen en general un contenido de NCO del 10 al 30 % en peso, especialmente 15 al 25 % en peso, y una funcionalidad NCO media de 3 a 4,5.
 - 2) Uretdiondiisocianatos con grupos isocianato alifática y/o cicloalifáticamente unidos, preferiblemente alifática o cicloalifáticamente unidos, y especialmente los derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. En el caso de los uretdiondiisocianatos se trata de productos dimerización cíclicos de diisocianatos. Los uretdiondiisocianatos pueden utilizarse en las preparaciones como componente individual o en mezcla con otros poliisocianatos, especialmente los mencionados en 1).
 - 3) Poliisocianatos que presentan grupos biuret con grupos isocianato cicloalifática o alifáticamente unidos, especialmente tris(6-isocianatohexil)biuret o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que presentan grupos biuret presentan en general un contenido de NCO del 18 al 25 % en peso y una funcionalidad NCO media de 3 a 4,5.
 - 4) Poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato alifática o cicloalifáticamente unidos, como pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de cantidades en exceso de hexametilendiisocianato o de isoforondiisocianato con alcoholes polihidroxílicos como, por ejemplo, trimetilolpropano, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, 1,2-dihidroxipropano o sus mezclas, o preferiblemente con al menos un compuesto (C2), preferiblemente (met)acrilato de 2-hidroxietilo. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato tienen en general un contenido de NCO del 12 al 20 % en peso y una funcionalidad NCO media de al menos 2, preferiblemente al menos 2,1 y con especial preferencia 2,5 a 3.
- 5) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, preferiblemente derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Aquellos poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona pueden prepararse a partir de diisocianato y dióxido de carbono. A este respecto debe considerarse, sin embargo, dado el caso el contenido anteriormente citado de grupos oxadiazintriona.
 - 6) Poliisocianatos modificados con uretonimina.

Los poliisocianatos 1) a 6) pueden utilizarse en mezcla, dado el caso también en mezcla con diisocianatos.

Los compuestos (C2) son aquellos que llevan al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo (met)acrilato.

En una forma de realización preferida de la invención, en el caso del compuesto (C1) se trata de un compuesto con exactamente un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo (met)acrilato, por ejemplo, uno a cinco, con especial preferencia uno a cuatro, y de manera muy especialmente preferida uno a tres grupos (met)acrilato.

Los componentes (C2) presentan preferiblemente un peso molar inferior a 2000 g/mol, con especial preferencia inferior a 1500 g/mol, de manera muy especialmente preferida inferior a 1000 g/mol y especialmente inferior a 750 g/mol. Compuestos (C2) especiales presentan un peso molar inferior a 500 o incluso inferior a 300 g/mol.

Los grupos reactivos con isocianato pueden ser, por ejemplo, -OH, -SH, -NH₂ y -NHR¹, en la que R¹ significa hidrógeno o un grupo alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, *iso*-propilo, n-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo.

Los componentes (C2) pueden ser, por ejemplo, éster monometílico del ácido acrílico o ácido metacrílico con di- o polioles que presentan preferiblemente 2 a 20 átomos de C y por lo menos dos grupos hidroxi, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,1-dimetil-1,2-etanodiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,4-butanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 2,2-bis(4-

hidroxiciclohexil)propano, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, eritritol, sorbitol, poli-THF con un peso molar entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol con un peso molar entre 134 y 400 o polietilenglicol con un peso molar entre 238 y 458. Además, también pueden usarse ésteres o amidas del ácido (met)acrílico con aminoalcoholes, por ejemplo, 2-aminoetanol, 2-(metil-amino)etanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol o 2-(2-aminoetoxi)etanol, 2-mercaptoetanol o poliaminoalcanos, como etilendiamina o dietilentriamina.

5

15

20

25

Además, también son adecuados polioléteres o poliolésteres o poliolacrilatos insaturados con una funcionalidad OH promedio de 2 a 10, aunque también se prefiere más pequeña.

Ejemplos de amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con aminoalcoholes son hidroxialquil(met)acrilamidas como N-hidroximetilacrilamida, N-hidroximetilmetacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida como N-hidroximetilcrotonamida o N-hidroxialquilmaleinimidas como N-hidroxietilmaleinimida.

Preferiblemente se usan (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, mono(met)acrilato de 1,4-butanodiol, mono(met)acrilato de neopentilglicol, mono(met)acrilato de 1,5-pentanodiol, mono(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, (met)acrilato de 2-aminoetilo, (met)acrilato de 3-aminopropilo, (met)acrilato de 4-aminobutilo, (met)acrilato de 6-aminohexilo, (met)acrilato de 2-tioetilo, 2-aminoetil(met)acrilamida, 2-aminopropil(met)acrilamida, 3-aminopropil(met)acrilamida, 2-hidroxietil(met)acrilamida, 2-hidroxipropil(met)acrilamida. Se prefieren especialmente acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, monoacrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilato de 3-(acriloiloxi)-2-hidroxipropilo, así como los monoacrilatos de polietilenglicol de masa molar de 106 a 238.

En una forma de realización preferida, el componente (C2) está seleccionado del grupo constituido por acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo y monoacrilato de 1,4-butanodiol, 1,2- o 1,3-diacrilato de glicerina, propanodiacrilato de trimetilol, triacrilato de pentaeritritol, propanotriacrilato de ditrimetilol y pentaacrilato de dipentaeritritol, preferiblemente de acrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de 2-hidroxietilo.

Los compuestos (C3) son aquellos que presentan al menos dos grupos reactivos con isocianato, por ejemplo -OH, -SH, -NH $_2$ o -NHR 2 , en la que R 2 , independientemente entre sí, puede significar hidrógeno, metilo, etilo, *iso*-propilo, n-propilo, n-butilo, *iso*-butilo o *terc*-butilo.

Éstos son preferiblemente dioles que presentan 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,1-dimetiletano-1,2-diol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, 30 1,3-propanodiol, propanodiol, neopentilglicol, éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,6hexanodiol, 1,10-decanodiol, bis-(4-hidroxiciclohexano)-isopropilideno, tetrametilciclobutanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4ciclohexanodiol, ciclooctanodiol, norbornanodiol, pinanodiol, decalindiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-dietil-octano-1,3diol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, bisfenol S, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1.4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, poli-THF con una masa molar entre 162 y 2000, poli-1,2-35 propanodiol o poli-1,3-propanodiol con una masa molar entre 134 y 1178 o polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 2000, así como diaminas alifáticas, como metilen- e isopropiliden-bis-(ciclohexilamina), piperazina, 1,2-, 1,3- o 1,4-diaminociclohexano, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclo-hexan-bis-(metilamina), etc., ditioles o alcoholes polifuncionales, aminoalcoholes secundarios o primarios, como etanolamina, monopropanolamina, etc., o tioalcoholes, como 40 tioetilenglicol.

Aquí son especialmente adecuados los dioles cicloalifáticos como, por ejemplo, bis-(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno, tetrametilciclobutanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, ciclooctanodiol o norbornanodiol.

Además, en el caso del compuesto (C3) opcional puede tratarse al menos de un compuesto con al menos tres grupos reactivos con isocianato.

Por ejemplo, los componentes (C3) pueden presentar 3 a 6, preferiblemente 3 a 5, con especial preferencia 3 a 4 y de manera muy especialmente preferida 3 grupos reactivos con isocianato. El peso molecular de los componentes (C3) asciende generalmente a no más de 2000 g/mol, preferiblemente no más de 1500 g/mol, con especial preferencia no más de 1000 g/mol y de manera muy especialmente preferida no más de 500 g/mol.

Éstos son preferiblemente polioles que presentan 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetilolpropano, trimetilolpropano, trimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomalt, se prefieren especialmente trimetilolpropano, pentaeritritol y glicerina, y de manera muy especialmente preferida trimetilolpropano.

Representa una forma de realización preferida de la presente invención utilizar como compuesto (C) el producto de reacción de un diisocianato (ciclo)alifático, preferiblemente 1,6-hexametilendiisocianato, con un (met)acrilato de hidroxialquilo, preferiblemente acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, con especial preferencia acrilato de 2-hidroxietilo o acrilato de 2-hidroxipropilo, y de manera muy especialmente preferida acrilato de 2-hidroxietilo.

5

15

20

35

40

45

50

En una forma de realización especialmente preferida este producto de reacción se obtiene bajo condiciones de reacción bajo las cuales se forman tanto grupos uretano como también alofanato, de manera que los grupos (met)acrilato estén unidos al menos parcialmente mediante grupos alofanato. De esta manera se obtiene un producto, medido en el peso molecular, de viscosidad especialmente baja.

Un procedimiento para la preparación de aquellos productos (C) y productos (C) se describe en el documento WO 00/39183 A, allí especialmente la página 4, línea 17 a página 6, línea 6, así como página 8, línea 44 a página 10, línea 26, así como allí en los ejemplos, a los que mediante la presente se hace referencia explícita en el marco de la presente divulgación.

Un producto de este tipo puede obtenerse en el comercio, por ejemplo, con el nombre comercial Laromer® LR 9000, de BASF SE, Ludwigshafen.

En el caso del componente (D) se trata de al menos un (met)acrilato con funcionalidad, por ejemplo una a tres, preferiblemente una o dos, y con especial preferencia un (met)acrilato multifuncional con un peso molecular de al menos 700 g/mol, preferiblemente más de 1000 y con especial preferencia 2000 g/mol, y una funcionalidad de al menos cinco, preferiblemente cinco a ocho, con especial preferencia cinco a siete y de manera muy especialmente preferida cinco a seis. Generalmente, el peso molar del componente (D) asciende a no más de 3000 g/mol.

Se prefiere el componente (D) seleccionado del grupo constituido por (met)acrilatos de poliéster, epoxi(met)acrilatos y (met)acrilatos de uretano, preferiblemente de (met)acrilatos de poliéster y (met)acrilatos de uretano y con especial preferencia se trata de un (met)acrilato de uretano.

Los (met)acrilatos de poliéster son (met)acrilatos de poliolésteres con la funcionalidad deseada correspondiente.

Los poliolésteres son conocidos, por ejemplo, de Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, pág. 62 a 65. Se utilizan preferiblemente poliolésteres que se obtienen mediante la reacción de alcoholes dihidroxílicos con ácidos carboxílicos dihidroxílicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres también pueden usarse los anhídridos del ácido policarboxílico correspondientes o ésteres de ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de los poliolésteres. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y, dado el caso, por ejemplo, estar sustituidos por átomos de halógeno y/o ser insaturados. Como ejemplos de éstos son de mencionar:

ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido azelaico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido tetrahidroftálico, ácido subérico, ácido azelaico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido tetracloroftálico, anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido del ácido glutárico, anhídrido del ácido maleico, ácidos grasos diméricos, sus isómeros y productos de hidrogenación, así como derivados esterificables, como anhídridos o ésteres de dialquilo, por ejemplo ésteres de alquilo C₁-C₄, preferiblemente éster metílico, etílico o n-butílico, de los ácidos mencionados se usan. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de fórmula general HOOC-(CH₂)_V-COOH, en la que y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número entero de 2 a 20, con especial preferencia ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

Como alcoholes polihidroxílicos se consideran para la preparación de los poliolésteres 1,2-propanodiol, etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, poli-THF con una masa molar entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol con una masa molar entre 134 y 1178, poli-1,2-propanodiol con una masa molar entre 134 y 898, polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 458, neopentilglicol, éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, neopentilglicol, pentaeritritol, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalt, que dado el caso pueden estar alcoxilados como se ha descrito anteriormente.

Se prefieren alcoholes de fórmula general $HO-(CH_2)_x-OH$, en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número entero de 2 a 20. Se prefieren etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además, se prefiere neopentilglicol.

También son adecuados polidiolésteres basados en lactona, tratándose de homo- o polímeros mixtos de lactonas, preferiblemente de productos de adición de lactonas que presentan grupos hidroxilo terminales a moléculas difuncionales adecuadas de iniciador. Como lactonas se consideran preferiblemente aquellas que se derivan de compuestos de fórmula general HO-(CH₂)_z-COOH, siendo z un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad de metileno también puede estar sustituido con un resto alquilo C₁ a C₄. Ejemplos son ε-caprolactona, β-propiolactona, gamma-butirolactona y/o metil-ε-caprolactona, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 6-hidroxi-2-naftoico o pivalolactona, así como sus mezclas. Componentes iniciadores adecuados son, por ejemplo, los alcoholes dihidroxílicos de bajo peso molecular previamente mencionados como componente estructural para los poliolésteres. Se prefieren especialmente los polímeros correspondientes de ε-caprolactona. También pueden utilizarse polidiolésteres o polidioléteres inferiores como iniciadores para la preparación de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactona también pueden utilizarse los policondensados químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

10

15

20

25

35

40

50

Los epoxi(met)acrilatos pueden obtenerse mediante reacción de epóxidos con ácido (met)acrílico. Como epóxidos se consideran, por ejemplo, olefinas epoxidadas, glicidil éteres aromáticos o glicidil éteres alifáticos, preferiblemente aquellos de glicidil éteres aromáticos o alifáticos.

Las olefinas epoxidadas pueden ser, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de *iso*-butileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, viniloxirano, óxido de estireno o epiclorhidrina, se prefieren óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de *iso*-butileno, viniloxirano, óxido de estireno o epiclorhidrina, con especial preferencia óxido de etileno, óxido de propileno o epiclorhidrina, y de manera muy especialmente preferida óxido de etileno y epiclorhidrina.

Glicidil éteres aromáticos son, por ejemplo, diglicidil éter de bisfenol-A, diglicidil éter de bisfenol-F, diglicidil éter de bisfenol-B, diglicidil éter de bisfenol-S, diglicidil éter de hidroquinona, productos de alquilación de fenol/diciclopentadieno, por ejemplo, 2,5-bis[(2,3-epoxipropoxi)fenil]octahidro-4,7-metano-5H-indeno) (CAS-Nr. [13446-85-0]), isómeros de tris[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]metano)CAS-Nr. [66072-39-7]), novolacas de epoxi basadas en fenol (CAS-Nr. [9003-35-4]) y novolacas de epoxi basadas en cresol (CAS-Nr. [37382-79-9]).

Glicidil éteres alifáticos son, por ejemplo, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de 1,6-hexanodiol, tridiglicidil éter de trimetilolpropano, tetraglicidil éter de pentaeritritol, 1,1,2,2-tetraquis[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]etano (CAS-Nr. [27043-37-4]), diglicidil éter de polipropilenglicol (α , ω -bis(2,3-epoxipropoxi)poli(oxipropileno) (CAS-Nr. [16096-30-3]) y de bisfenol A hidrogenado (2,2-bis[4-(2,3-epoxipropoxi)ciclohexil]propano, CAS-Nr. [13410-58-7]).

Glicidil éteres alifáticos preferidos son los productos de reacción formales de epiclorhidrina con polietilenglicol de masa molar 62 a 1000, polipropilenglicol de masa molar 76 a 1000, poli-THF con una masa molar de 162 a 2000, policaprolactonadioles de masa molar hasta 1000 o poliglicerina de una masa molar hasta 1000 g/mol.

Los (met)acrilatos de epóxido tienen preferiblemente un peso molar promedio en número M_n de 200 a 20000, con especial preferencia de 200 a 10000 g/mol, y de manera muy especialmente preferida de 250 a 3000 g/mol; el contenido de grupos (met)acrilo asciende preferiblemente a 1 a 5, con especial preferencia 2 a 4 por 1000 g de (met)acrilato de epóxido o epóxido de vinil éter (determinado por cromatografía de exclusión molecular con poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como eluyente).

Los (met)acrilatos de uretano pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de poliisocianatos con (met)acrilatos de hidroxialquilo y dado el caso agente de alargamiento de cadena como dioles, polioles, diaminas, poliaminas o ditiolenos o politiolenos.

Los (met)acrilatos de uretano de este tipo contienen como componentes estructurales esencialmente:

- (a) al menos un di- o poliisocianato alifático, aromático o cicloalifático orgánico, preferiblemente un poliisocianato (ciclo)alifático,
- (b) al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo (met)acrilato y
- 45 (c) dado el caso al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos con isocianato.

Los componentes (a), (b) y (c) pueden ser iguales, como se ha descrito arriba en el componente (C) como componentes (C1), (C2) y (C3).

Los (met)acrilatos de uretano tienen preferiblemente un peso molar promedio en número M_n de 500 a 20.000, especialmente de 500 a 10.000, con especial preferencia 600 a 3000 g/mol (determinado por cromatografía de exclusión molecular con tetrahidrofurano y poliestireno como patrón).

Los (met)acrilatos de uretano tienen preferiblemente un contenido de 1 a 5, con especial preferencia de 2 a 4 moles de grupos (met)acrilo por 1000 g de (met)acrilato de uretano.

En una forma de realización preferida, en el caso de los (met)acrilatos de uretano se trata de aquellos que se han descrito en el documento WO 2006/069690 A1, allí especialmente la página 1, línea 35 a página 10, línea 20 y los ejemplos.

5

10

15

20

45

50

A este respecto se trata con especial preferencia del producto de reacción del componente (C) anteriormente mencionado con un compuesto con exactamente un grupo reactivo con isocianato y al menos dos, preferiblemente dos a cinco, con especial preferencia dos a cuatro y de manera muy especialmente preferida dos o tres grupos (met)acrilato. En el caso del compuesto (D) se trata de manera muy especialmente preferida del producto de reacción de los compuestos (C) como se describen en el documento WO 00/39183 A, allí especialmente la página 4, línea 17 a página 6, línea 6, con un compuesto con exactamente un grupo reactivo con isocianato y al menos dos, preferiblemente dos a cinco, con especial preferencia dos a cuatro, y de manera muy especialmente preferida dos o tres grupos (met)acrilato.

Un producto de este tipo puede obtenerse en el comercio, por ejemplo, con el nombre comercial Laromer® UA 9050, de BASF SE, Ludwigshafen.

Especialmente en el caso de uso de (met)acrilatos de uretano como compuesto (D), los (met)acrilatos de uretano se forman inherentemente a su preparación, como mezcla de los compuestos (A) y (D), de manera que éstos ya pueden utilizarse como mezcla en las masas de recubrimiento según la invención.

En el caso del componente (E) opcional se trata de al menos un disolvente, seleccionado del grupo constituido por hidrocarburos, cetonas, ésteres, ésteres alquílicos de ácidos alcanoicos, éteres y sus mezclas.

Como mezclas de hidrocarburos aromáticos se prefieren aquellas que pueden comprender principalmente hidrocarburos C_7 a C_{14} aromáticos y comprender un intervalo de ebullición de 110 a 300 $^{\circ}$ C, se prefieren especialmente tolueno, o-, m- o p-xileno, isómeros de trimetilbenceno, isómeros de tetrametilbenceno, etilbenceno, cumeno, tetrahidronaftaleno y mezclas que contienen a éstos.

25 Ejemplos de éstos son la marca Solvesso® de la empresa ExxonMobil Chemical, especialmente Solvesso® 100 (CAS-Nr. 64742-95-6, principalmente compuestos aromáticos C₉ y C₁₀, intervalo de ebullición aproximadamente 154-178 °C), 150 (intervalo de ebullición aproximadamente 182 - 207 °C) y 200 (CAS-Nr. 64742-94-5), así como la marca Shellsol® de la empresa Shell, Caromax® (por ejemplo, Caromax® 18) de la empresa Petrochem Carless e Hydrosol de la empresa DHC (por ejemplo, como Hydrosol® A 170). Pueden obtenerse en el comercio mezclas de hidrocarburos de parafinas, cicloparafinas y compuestos aromáticos también con los nombres Kristallöl (por ejemplo, 30 Kristallöl 30, intervalo de ebullición aproximadamente 158-198 °C o Kristallöl 60: CAS-Nr. 64742-82-1), aguarrás mineral (por ejemplo, también CAS-Nr. 64742-82-1) o nafta disolvente (ligera: intervalo de ebullición aproximadamente 155-180 °C, pesada: intervalo de ebullición aproximadamente 225 - 300 °C). El contenido de compuestos aromáticos de mezclas de hidrocarburos de este tipo asciende generalmente a más del 90 % en peso, 35 preferiblemente más del 95, con especial preferencia más del 98 y de manera muy especialmente preferida más del 99 % en peso. Puede ser útil utilizar mezclas de hidrocarburos con un contenido de naftalina especialmente reducido.

Hidrocarburos (ciclo)alifáticos son, por ejemplo, decalina, decalina alquilada y mezclas de isómeros de alcanos y/o cicloalcanos lineales o ramificados.

40 El contenido de hidrocarburos alifáticos asciende generalmente a menos del 5, preferiblemente menos del 2,5, y con especial preferencia menos del 1 % en peso.

Los ésteres son, por ejemplo, acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxiprop-2-ilo y acetato de 2-metoxietilo.

Los éteres son, por ejemplo THF, dioxano, así como los dimetil-, dietil- o di-n-butil éteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol.

Las cetonas son, por ejemplo, acetona, dietilcetona, etilmetilcetona, isobutilmetilcetona, metilamilcetona y tercbutilmetilcetona.

Disolventes preferidos son acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetona y acetato de metilo.

En una forma de realización preferida, en el caso de los disolventes (E) se trata de aquellas clases de disolventes anteriormente indicadas e individuales que presenta un índice de evaporación según DIN 53170, 1991-08, de hasta

20, con especial preferencia de hasta 10.

10

35

En el caso del componente (F) opcional se trata de al menos una amina y/o alcohol.

Los componentes (F) pueden presentar uno o varios grupos amino y/o hidroxi, por ejemplo, uno a tres, preferiblemente uno o dos, y con especial preferencia exactamente uno.

5 Compuestos (F) preferidos son alcanoles y/o aminoalcanos que presentan de uno a 12 átomos de carbono, con especial preferencia alcanoles C₁-C₆.

Ejemplos de monoalcoholes son metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, monometil éter de etilenglicol, monometil éter de 1,3-propanodiol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-decanol (alcohol láurico) y 2-etilhexanol. Ejemplos de monoaminas son metilamina, etilamina, iso-propilamina, n-propilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina, n-hexilamina, n-heptilamina, n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, 2-etilhexilamina, estearilamina, cetilamina o laurilamina. Aminas preferidas son bencilamina y metoxipropilamina.

En el caso del componente (G) opcional se trata de al menos un fotoiniciador, preferiblemente uno a tres, y con especial preferencia de un fotoiniciador o mezclas de dos fotoiniciadores.

- 15 Como fotoiniciadores pueden usarse fotoiniciadores conocidos para el experto, por ejemplo, aquellos mencionados en "Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (ed.), SITA Technology Ltd, London.
- Se consideran, por ejemplo, óxidos de fosfina, benzofenonas, α-hidroxi-alquil-arilcetonas, tioxantonas, 20 antraquinonas, acetofenonas, benzoínas y éteres de benzoínas, cetales, imidazoles o ácidos fenilglioxílicos.

Se consideran aquellos fotoiniciadores, como se han descrito en el documento WO 2006/005491 A1, página 21, línea 18 a página 22, línea 2 (se corresponde con el documento US 2006/0009589 A1, párrafo [0150]), que por la presente es constituyente de la presente divulgación por referencia.

Los siguientes compuestos son de mencionar a modo de ejemplo de las clases individuales:

- óxidos de mono- o bisacilfosfina como, por ejemplo, Irgacure® 819 (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenil-fosfina), como se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 o EP-A 615 980, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin® TPO), 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato de etilo, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina,
- benzofenona, 4-aminobenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, 30 cetona de Michler, o-metoxibenzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2,4-dimetilbenzofenona, 4-isopropilbenzofenona, 2-clorobenzofenona, 2,2'-diclorobenzofenona, 4-metoxibenzofenona, 4-propoxibenzofenona o 4-butoxibenzofenona,
 - 1-benzoilciclohexan-1-ol (1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona), 2-hidroxi-2,2-dimetilaceto-fenona (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona), 1-hidroxiacetofenona, 1-[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona, polímero que contiene incluido por polimerización 2-hidroxi-2-metil-1-(4-isopropen-2-il-fenil)-propan-1-ona (Esacure® KIP 150),
 - 10-tioxantenona, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-di-iso-propiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, cloroxantenona, β-metilantraquinona, terc-butilantraquinona, ésteres del ácido antraquinonacarbonílico, benz[de]antracen-7-ona, benz[a]antraceno-7,12-diona, 2-metilantraquinona, 2-terc-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-amilantraquinona,
- 40 acetofenona, acetonaftoquinona, valerofenona, hexanofenona, α-fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, p-diacetilbenceno, 4'-metoxiacetofenona, α-tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, 2,2-dietoxiacetofenona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-2-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona,

4-morfolinodesoxibenzoína, benzoína, iso-butil éter de benzoína, tetrahidropiranil éter de benzoína, metil éter de benzoína, etil éter de benzoína, butil éter de benzoína, iso-propil éter de benzoína, metil éter de 7-H-benzoína,

acetofenondimetilcetal, 2,2-dietoxiacetofenona, bencilcetal, como bencildimetilcetal,

Ácidos fenilglioxálicos como se describen en los documentos DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761, por ejemplo mono- y diésteres del ácido fenilglioxálico de polietilenglicoles de masa molar 62 a 500 g/mol.

Benzaldehído, metiletilcetona, 1-naftaldehído, trifenilfosfina, tri-o-tolilfosfina, 2,3-butanodiona

- 5 Como mezcla son de mencionar especialmente 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-2-ona y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona,
 - óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona benzofenona y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona,
 - óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona,
- óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona,
 - 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina,
- Como fotoiniciadores también son posibles fotoiniciadores poliméricos como, por ejemplo, los diésteres de carboximetoxibenzofenona con politetrametilenglicoles de diferente peso molar, preferiblemente 200 a 250 g/mol (CAS 515136-48-8), así como CAS 1246194-73-9, CAS 813452-37-8, CAS 71512-90-8, CAS 886463-10-1 o derivados de benzofenona poliméricos adicionales, como están disponibles en el comercio, por ejemplo, con el nombre comercial Omnipol® BP de la empresa IGM Resins B.V., Waalwijk, Los Países Bajos, o Genopol® BP1 de la empresa Rahn AG, Suiza. Además, son también posibles tioxantonas poliméricas, por ejemplo, los diésteres de carboximetoxitioxantonas con politetrametilenglicoles de diferente peso molar, como están disponibles en el comercio, por ejemplo, con el nombre comercial Omnipol® TX de la empresa IGM Resins B.V., Waalwijk, Los Países Bajos. Además, son también posibles α-aminocetonas poliméricas, por ejemplo, los diésteres de carboxietoxitioxantonas con polietilenglicoles de diferente peso molar, como están disponibles en el comercio, por ejemplo, con el nombre comercial Omnipol® 910 o Omnipol® 9210 de la empresa IGM Resins B.V., Waalwijk, Los Países Bajos.
- En una forma de realización preferida, como fotoiniciadores se utilizan compuestos de silsesquioxano con al menos un grupo con acción iniciadora, como se describen en el documento WO 2010/063612 A1, allí especialmente la página 2, línea 21 a página 43, línea 9, que por la presente es constituyente de la presente divulgación por referencia, preferiblemente la página 2, línea 21 a página 30, línea 5, así como los compuestos descritos en el documento WO 2010/063612 A1.
- 30 Como (H) adyuvantes de barniz y aditivos opcionales son de mencionar, por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores, activadores (aceleradores), cargas, pigmentos, colorantes, secantes, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, espesantes, auxiliares de la reología, agentes tixotrópicos, agentes tensioactivos, modificadores de la viscosidad, plastificantes o quelantes.
- Además, pueden añadirse uno o varios iniciadores térmicamente activables, por ejemplo, peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoílo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-terc-butilo, azobis-*iso*-butironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de di-*iso*-propilo, peroctoato de *terc*-butilo o benzopinacol, así como, por ejemplo, aquellos iniciadores térmicamente activables que presentan una semivida a 80 °C de más de 100 horas, como peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo, perbenzoato de t-butilo, pinacoles sililados que pueden obtenerse en el comercio, por ejemplo, con el nombre comercial ADDID 600 de la empresa Wacker, o N-óxidos de amina que contienen grupos hidroxilo, como 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo.

Ejemplos adicionales de iniciadores adecuados se describen en "Polymer Handbook", 2ª Ed., Wiley & Sons, Nueva York.

Como auxiliares de la reología se consideran, además de los (co)polímeros (co)polimerizados por radicales, espesantes orgánicos e inorgánicos habituales como hidroximetilcelulosa, ureas poliméricas o bentonita.

En el caso de los secantes puede tratarse, por ejemplo, de isocianatos monofuncionales, por ejemplo, isocianato de fenilo, u ortoésteres, por ejemplo, éster metílico del ácido orto-fórmico o éster etílico del ácido orto-fórmico.

Como quelantes pueden usarse, por ejemplo, ácido etilendiaminoacético y sus sales, así como β-dicetonas.

Cargas adecuadas comprenden silicatos, por ejemplo, silicatos que pueden obtenerse mediante la hidrólisis de tetracloruro de silicio como Aerosil® de la empresa Degussa, tierra silícea, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio y carbonatos cálcicos.

Estabilizadores adecuados comprenden absorbentes de UV típicos como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (el último puede obtenerse como la marca Tinuvin® de Ciba-Spezialitätenchemie) y benzofenonas. Éstos pueden utilizarse solos o junto con capturadores de radicales adecuados, por ejemplo, aminas estéricamente impedidas como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-terc-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo, bis(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)sebacinato. Los estabilizadores se utilizan normalmente en cantidades del 0,1 al 5,0 % en peso, referido a los componentes sólidos contenidos en la preparación.

Las masas de recubrimiento según la invención están compuestas preferiblemente del siguiente modo:

- (A) 2 al 50 % en peso, preferiblemente 15 al 40 % en peso
- (B) 5 al 90 % en peso, preferiblemente 30 al 60 % en peso
- 10 (C) 2 al 50 % en peso, preferiblemente 15 al 40 % en peso, con especial preferencia 20 al 35 % en peso
 - (D) 1 al 40 % en peso, preferiblemente 15 al 40 % en peso
 - (E) 0 al 50 % en peso, preferiblemente 5 al 30 % en peso
 - (F) 0 al 10 % en peso, preferiblemente 0 al 4 % en peso
 - (G) 0 al 8 % en peso, preferiblemente 0 al 5 % en peso
- 15 (H) 0 al 15 % en peso, preferiblemente 0 al 10 % en peso

20

30

35

40

con la condición de que la suma siempre ascienda al 100 % en peso.

Las masas de recubrimiento según la invención pueden prepararse en una forma de realización preferida disponiendo los componentes (A), (C) y (D), lo que generalmente conduce a una mezcla bifásica, y dosificando a esta mezcla bifásica el componente (B) con agitación hasta que se obtenga una mezcla monofásica. La viscosidad objetivo deseada se alcanza mediante la dosificación de (B) adicional, así como dado el caso el disolvente (E).

Las masas de recubrimiento según la invención pueden prepararse en otra forma de realización preferida disponiendo los componentes (A), (B) y (D) y dosificando a esta mezcla el componente (C) hasta que se obtenga una mezcla bifásica. Una mezcla monofásica, así como la viscosidad objetivo deseada, se alcanza entonces de nuevo mediante la dosificación de (B) adicional, así como dado el caso el disolvente (E).

Los poliuretanos según la invención pueden usarse para el recubrimiento de distintos sustratos como, por ejemplo, madera, chapa de madera, papel, cartulina, cartón, textil, cuero, no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, metales y metales recubiertos.

En el caso de un uso en agentes de recubrimiento, los poliuretanos según la invención pueden utilizarse especialmente en imprimaciones, cargas, barnices de cubrición pigmentados y barnices transparentes en el sector del barnizado de reparación de automóviles o de grandes vehículos. Son especialmente adecuados aquellos agentes de recubrimiento para aplicaciones en las que se requiere una seguridad de aplicación, resistencia a la intemperie exterior, óptica, resistencia a los disolventes, productos químicos y al agua especialmente altas, como en el barnizado de reparación de automóviles y de grandes vehículos.

El recubrimiento de los sustratos con las masas de recubrimiento según la invención se realiza según procedimientos habituales conocidos para el experto, aplicando una masa de recubrimiento según la invención o una formulación de barniz que la contiene sobre el sustrato que va a recubrirse en el espesor deseado y dado el caso secando. Este proceso puede repetirse según una o varias veces se desea. La aplicación sobre el sustrato puede realizarse de manera conocida, por ejemplo, por pulverizado, emplaste, rasqueteado, con cepillo, calandrado, con rodillos, vertido, laminado, inyección en la parte trasera o coextrusión. El espesor del recubrimiento se encuentra generalmente en un intervalo de aproximadamente 3 a 1000 g/m² y preferiblemente 10 a 200 g/m².

Además, se da a conocer un procedimiento para recubrir sustratos en el que la aplicación de la masa de recubrimiento según la invención sobre el sustrato se realiza bajo un gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. Esto es especialmente preferible cuando en la aplicación se formen vapores explosivos bajo una atmosfera que contiene oxígeno.

Este proceso de recubrimiento bajo gas inerte se asocia con especial preferencia a un endurecimiento con UV de la masa de recubrimiento aplicada y secada también bajo condiciones inertes. Esto tiene la ventaja especial de que la masa de recubrimiento en exceso, por ejemplo, la llamada neblina de pulverización, y/o los constituyentes que se encuentran en la atmósfera de la masa de recubrimiento, por ejemplo el disolvente (E) y/o el componente (B), pueden recuperarse fácilmente.

De esta manera, la aplicación y opcionalmente el secado y endurecimiento se realizan bajo un gas inerte, lo que normalmente está asociado a una contenedorización de la instalación, también es posible usar sin problemas los (met)acrilatos de alquilo (B) en la masa de recubrimiento según la invención, ya que las posibles emisiones de estos compuestos así permanecen limitadas.

Además, se da a conocer un procedimiento para recubrir sustratos en el que la masa de recubrimiento según la invención, o una formulación de barniz que la contiene, se mezcla dado el caso con aditivos típicos de barnices adicionales y resinas de endurecimiento térmico, químico o por radiación, se aplica sobre el sustrato y dado el caso se seca, se endurece con radiación electrónica o iluminación UV bajo atmósfera que contiene oxígeno o preferiblemente bajo gas inerte, dado el caso a temperaturas hasta el nivel de la temperatura de secado.

El endurecimiento por radiación se realiza con luz rica en energía, por ejemplo, luz UV o radiación electrónica. El endurecimiento por radiación puede realizarse a mayores temperaturas. A este respecto se prefiere una temperatura por encima de la T_{α} del aglutinante endurecible por radiación.

Endurecimiento por radiación significa aquí la polimerización por radicales de compuestos polimerizables debido a una radiación electromagnética y/o corpuscular, preferiblemente luz UV en el intervalo de longitudes de onda de λ=200 a 700 nm y/o radiación electrónica en el intervalo de 150 a 300 keV y con especial preferencia con una dosis de radiación de al menos 80, preferiblemente 80 a 3000 mJ/cm².

15

20

45

50

Además de un endurecimiento por radiación todavía pueden estar implicados mecanismos de endurecimiento adicionales, por ejemplo, endurecimiento térmico, por humedad, químico y/u oxidativo; sin embargo, esto es menos preferido.

El agente de recubrimiento puede aplicarse una o varias veces según los más distintos procedimientos de pulverización como, por ejemplo, procedimientos de pulverización por presión de gas, sin aire, con mezcla de aire o electrostáticos usando instalaciones de pulverización de uno o dos componentes, pero también mediante pulverizado, emplaste, rasqueteado, con cepillo, calandrado, con rodillos, vertido, laminado, inyección en la parte trasera o coextrusión. A este respecto pueden realizarse procedimientos accionados por presión de gas con ayuda de aire o también gas inerte.

El espesor del recubrimiento se encuentra generalmente en un intervalo de aproximadamente 3 a 1000 g/m² y preferiblemente 5 a 200, preferiblemente 10 a 100 g/m².

El secado y el endurecimiento de los recubrimientos se realizan en general bajo condiciones de temperatura normal, es decir, sin calentamiento del recubrimiento. Sin embargo, las mezclas según la invención también pueden utilizarse para la preparación de recubrimientos que se secan y endurecen después de la aplicación a elevada temperatura, por ejemplo, a 40 - 250 °C, preferiblemente 40 - 150 °C y especialmente a 40 a 100 °C. Esto está limitado por la estabilidad térmica del sustrato.

Especialmente en la utilización de al menos un disolvente, una ventaja especial de las masas de recubrimiento según la invención es que pueden secarse a una temperatura de 20 a 100 °C en el transcurso de no más de 60, preferiblemente no más de 30, con especial preferencia no más de 15, de manera muy especialmente preferida no más de 10 y especialmente no más de 5 minutos. El criterio para el secado es a este respecto la obtención de un recubrimiento libre de burbujas después del endurecimiento.

Además, se da a conocer un procedimiento para recubrir sustratos en el que la masa de recubrimiento según la invención o las formulaciones que la contienen se aplican, dado el caso con resinas térmicamente endurecibles, sobre sustrato, se secan y a continuación se endurecen con radiación electrónica o irradiación UV bajo atmósfera que contiene oxígeno o preferiblemente bajo gas inerte, dado el caso a temperaturas hasta el nivel de la temperatura de secado.

El procedimiento para recubrir sustratos también puede realizarse de manera que después de la aplicación de la masa de recubrimiento según la invención o formulaciones de barniz se irradie inicialmente con radiación electrónica o irradiación UV bajo oxígeno o preferiblemente bajo gas inerte para lograr un precalentamiento, a continuación se trata térmicamente a temperaturas de hasta 160 °C, preferiblemente entre 60 y 160 °C, y a continuación se endurece finalmente con radiación electrónica o irradiación UV bajo oxígeno o preferiblemente bajo gas inerte.

Dado el caso, si se aplican varias capas del agente de recubrimiento una encima de la otra, después de cada proceso de recubrimiento puede realizarse un secado y/o endurecimiento por radiación.

Como fuentes de radiación para el endurecimiento por radiación son adecuadas, por ejemplo, emisores de presión baja, emisores de presión media de mercurio con emisores de presión alta, así como tubos fluorescentes, emisores pulsados, emisores de haluros metálicos, dispositivos de destellos electrónicos, por lo que es posible un endurecimiento por radiación sin fotoiniciador, o emisores de excímeros. El endurecimiento por radiación se realiza mediante la acción de radiación rica en energía, es decir, se irradia radiación UV o luz natural, preferiblemente luz en el intervalo de longitudes de onda de λ =200 a 700 nm, con especial preferencia de λ =200 a 500 nm, y de manera muy especialmente preferida λ =250 a 400 nm, o mediante irradiación con electrones ricos en energía (irradiación electrónica: 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación sirven, por ejemplo, lámparas de mercurio de alta presión,

láser, lámparas pulsadas (luz de destellos), lámparas halógenas o emisores de excímeros. La dosis de radiación normalmente suficiente para la reticulación en el endurecimiento por UV se encuentra en el intervalo de 80 a 3000 mJ/cm².

Evidentemente también pueden utilizarse varias fuentes de radiación para el endurecimiento, por ejemplo, dos a cuatro.

Éstas también pueden irradiar en intervalos de longitud de onda respectivamente diferentes.

El secado y/o el tratamiento térmico también pueden realizarse adicionalmente a o en lugar del tratamiento térmico mediante radiación NIR, en la que como radiación NIR se designa aquí la radiación electromagnética en el intervalo de longitudes de onda de 760 nm a 2,5 µm, preferiblemente de 900 a 1500 nm.

- La irradiación también puede realizarse dado el caso con exclusión de oxígeno, por ejemplo, bajo atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. Además, la irradiación puede realizarse cubriendo la masa de recubrimiento con medios transparentes. Medios transparentes son, por ejemplo, láminas de plástico, vidrio o líquidos, por ejemplo, agua. Se prefiere especialmente una irradiación en la forma que se describe en el documento DE-A1 199 57 900.
- Si también están contenidos reticulantes que provocan una reticulación térmica adicional, por ejemplo, isocianatos, por ejemplo, al mismo tiempo o también después del endurecimiento por radiación, la reticulación térmica puede realizarse mediante aumento de la temperatura hasta 150 °C, preferiblemente hasta 130 °C.

En esta etapa, los datos en ppm y en peso usados se refieren, a menos que se indique de otro modo, a porcentajes en peso y ppm.

20 Los siguientes ejemplos explicarán la invención, pero no se limita a estos ejemplos.

Ejemplos

25

30

45

5

Ejemplo 1 (comparación)

Se mezclaron 67 partes de un acrilato de uretano alifático de alta funcionalidad (Laromer® UA 9050, al 80 % en acetato de n-butilo de BASF SE, se corresponde con el componente (A) según la invención) con 33 partes de acrilato de 2-etilhexilo, así como 0,2 partes de EFKA® 2010 (antiespumante, BASF SE), 0,3 partes de EFKA® 3299 (adyuvante de nivelación, BASF SE, Ludwigshafen), 0,5 partes de Tinuvin® 292 (capturador de radicales de HALS, BASF SE), 0,7 partes de Tinuvin® 405 (absorbente de UV, BASF SE, Ludwigshafen), 1,3 partes de Irgacure® 754 (fotoiniciador, BASF SE), 0,3 partes de Lucirin® TPO (fotoiniciador, BASF SE) y se agitó intensamente 30 minutos bajo protección de la luz para evitar la fotopolimerización. La viscosidad se ajustó a 50 mPas (sistema de cono/placa, tasa de cizallamiento 40000 1/s, a 23 °C) con acetato de n-butilo adicional.

Este barniz 1 se aplicó mediante pulverización neumática sobre un sustrato de plástico (PC/PBT Xenoy® CL101, GE Plastics, 100 x 150 x 3 mm) recubierto con un barniz al agua (espesor de película 13 μm, Coating(TM) Wörwag Premium Basecoat (WB), empresa Karl Wörwag Lack- und Farbenfabrik GmbH & Co. KG) (espesor de película del barniz transparente 35 μm).

- Después de 5 minutos de ventilación a temperatura ambiente, la película de barniz se irradió con una lámpara de presión media de mercurio 2KW (UVASPOT® 2000, empresa Dr. Hönle AG) bajo atmósfera de dióxido de carbono (contenido de oxígeno residual 1 % en volumen) a la distancia de 60 cm durante 80 segundos y se endureció. Después de 3 días de almacenamiento a 60 °C al 100 % de humedad relativa del aire, se realizaron los ensayos del barniz.
- 40 Para el ensayo de la flexibilidad, la placa recubierta se dobló con el reverso sin recubrir apoyado sobre un tubo de 9 cm de diámetro. A este respecto se mostró una fuerte formación de fisuras en la película de barniz.

Para ensayar la resistencia a productos químicos, el barnizado se expuso a 1 gota en cada caso de ácido sulfúrico al 1 %, solución al 1 % de sosa cáustica y solución acuosa al 50 % de pancreatina (empresa Merck Art. 7130) durante 30 minutos cubierto con cápsulas de vidrio contra la evaporación, a 55 °C, después se lavó y se evaluó. La superficie permaneció sin cambios visibles.

Se determinó que la resistencia al rayado frotando con una tela abrasiva (Scotch Brite® 7448 Typ S Ultra Fine, 3M) bajo un martillo con 500 g de peso con superficie de contacto de 5 cm 2 después de 50 pases dobles mediante la diferencia relativa de brillo (ángulo de medición 20 $^\circ$, micro-TRI-gloss® μ (BYK-Gardner GmbH) era el 65 % del brillo

residual relativo.

Ejemplos 2-10:

Serie de mezcla para elevar la flexibilidad

Se mezcló el uretano de acrilato alifático (Laromer® UA 9050) con cantidades crecientes de acrilato de 2-etilhexilo con adición de un uretano de acrilato alifático con cada vez dos grupos acrilato y cada vez dos isocianato (Laromer® LR 9000, BASF SE Ludwigshafen como componente (C) según la invención) para la evaluación de los límites de compatibilidad (datos en partes en peso):

	2 (Comparativo)	3 (Comparativo)	4	5	6	7	8	9	10
Laromer® UA 9050	69	67	63	59	52	50	42	41	33
Laromer® LR 9000	0	0	3	3	13	13	18	18	26
Acrilato de etilhexilo	31	33	33	38	35	38	39	41	41
Aspecto	claro	turbio	claro	turbio	claro	turbio	claro	turbio	claro

Se prevé que mediante la mezcla de Laromer® LR 9000 como componente (C) pueda aumentarse la proporción de acrilato de 2-etilhexilo en la mezcla.

Ejemplo 11:

10

15

20

Correspondientemente al Ejemplo 1, 100 partes de la mezcla del Ejemplo 10 se mezclaron con 0,2 partes de EFKA ® 2010 (BASF SE), 0,3 partes de EFKA ® 3299, 0,5 partes de Tinuvin® 292 (BASF SE), 0,7 partes de Tinuvin® 405, 1,3 partes de Irgacure® 754 (BASF SE) y 0,3 partes de Lucirin® TPO (BASF SE) y se ensayaron correspondientemente a las propiedades del barniz.

La resistencia a los productos químicos y la resistencia al rayado (brillo residual relativo 64 %) fueron comparables al Ejemplo 1; sin embargo, en el ensayo de flexibilidad no resultó formación de fisuras.

Se prevé que, mediante el aumento de la proporción de acrilato de etilhexilo, se obtenga un barniz con una mayor flexibilidad, la compatibilidad con el acrilato de uretano alifático (componente (A)) se garantiza mediante la adición del componente (C). De esta manera es posible formular un barniz claro que presenta todas las propiedades del barniz del Ejemplo comparativo 1 y adicionalmente presenta una elevada flexibilidad.

REIVINDICACIONES

- 1. Masas de recubrimiento endurecibles por radiación, que contienen
- (A) al menos un (met)acrilato multifuncional con un peso molecular de no más de 1000 g/mol y una funcionalidad de al menos cuatro,
- 5 (B) al menos un (met)acrilato de alquilo monofuncional que como homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea de no más de 0 °C.
 - (C) al menos un (met)acrilato de uretano que presenta al menos un grupo isocianato libre y al menos un grupo (met)acrilato,
 - (D) al menos un (met)acrilato multifuncional con un peso molecular de más de 1000 g/mol y una funcionalidad de al menos cinco
 - (E) opcionalmente al menos un disolvente, seleccionado del grupo constituido por hidrocarburos, cetonas, ésteres, ésteres alquílicos de ácidos alcanoicos, éteres y sus mezclas,
 - (F) opcionalmente al menos una amina y/o alcohol,
 - (G) opcionalmente al menos un fotoiniciador y

10

20

50

- 15 (H) opcionalmente al menos un adyuvante de barniz,
 - 2. Masa de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque el componente (A) se selecciona del grupo constituido por tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol.
 - 3. Masa de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque en el caso de los (met)acrilatos de alquilo (B) se trata de ésteres de ácido (met)acrílico de alcanoles que presentan 2 a 12 átomos de carbono.
 - 4. Masa de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el componente (B) se selecciona del grupo constituido por acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de iso-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 3-propilheptilo, acrilato de n-decilo, acrilato de laurilo, metacrilato de n-pentilo, metacrilato de n-pentilo, metacrilato de n-decilo y metacrilato de laurilo.
- 5. Masa de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque en el caso del componente (C) se trata del producto de reacción de
 - al menos un di- o poliisocianato (ciclo)alifático (C1)
 - con al menos un compuesto (C2) con al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo (met)acrilato, así como
- 30 opcionalmente con al menos un compuesto (C3) con al menos dos grupos reactivos con isocianato.
 - 6. Masa de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque en el caso del componente (C) de trata de un producto de reacción de un diisocianato (ciclo)alifático con un (met)acrilato de hidroxialquilo que se obtuvo bajo condiciones de reacción bajo las cuales se forman tanto grupos uretano como también alofanato, de manera que los grupos (met)acrilato están unidos al menos parcialmente mediante grupos alofanato.
- 7. Masa de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el componente (D) se selecciona del grupo constituido por (met)acrilatos de poliéster, epoxi(met)acrilatos y (met)acrilatos de uretano.
 - 8. Masa de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque en el caso del componente (D) de trata de un (met)acrilato de uretano con un contenido de 1 a 5 moles de grupos (met)acrilo por 1000 g de (met)acrilato de uretano.
- 40 9. Masa de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el componente (E) se selecciona del grupo constituido por acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetana y acetato de metilo
 - 10. Procedimiento para la preparación de masas de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se disponen los componentes (A), (C) y (D) y se dosifica el componente (B) con agitación hasta que se obtiene una mezcla monofásica.
- 45 11. Procedimiento de preparación de masas de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se disponen los componentes (A), (B) y (D) y se dosifica el componente (C) con agitación hasta que se obtiene una mezcla bifásica, seguido de dosificación de (B) adicional, así como dado el caso disolvente (E).
 - 12. Procedimiento de recubrimiento de sustratos, caracterizado porque la aplicación de una masa de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9 se realiza sobre sustrato bajo un gas inerte, a continuación se seca y se endurece bajo condiciones inertes con radiación UV.

13. Uso de masas de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9 para el recubrimiento de madera, chapa de madera, papel, cartulina, cartón, textil, cuero, no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, metales y metales recubiertos.