(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 625 680**

(51) Int. CI.:

C09D 4/00 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2008 PCT/US2008/064825**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2009 WO09025901**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2008 E 08756274 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2185659**

(54) Título: **Método de recubrimiento de un sustrato con una composición de recubrimiento curable químicamente y por radiación**

(30) Prioridad:

17.08.2007 US 840282

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

(73) Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 WEST 143RD STREET
CLEVELAND, OH 44111, US

(72) Inventor/es:

BOWMAN, MARK P.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Método de recubrimiento de un sustrato con una composición de recubrimiento curable químicamente y por radiación

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de formación de un recubrimiento curado en un sustrato que implica la deposición de una composición de recubrimiento en un sustrato y la curación de la composición de recubrimiento mediante un mecanismo dual que implica la exposición a radiación y mediante una reacción de adición de Michael.

Antecedentes de la invención

La curación por radiación de composiciones de acabado automovilístico se está convirtiendo en un interés creciente para su uso en masillas, imprimaciones, tapaporos y capas de acabado de carrocerías. Las ventajas de la curación por radiación son que es rápida, puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, y las composiciones curables por radiación pueden formularse en alto contenido de sólidos, que es medioambientalmente deseable. Sin embargo, un problema en el recubrimiento de carrocerías de automóviles con composiciones curables por radiación se encuentra en la curación de áreas no accesibles directamente a la radiación tales como zonas de sombra, por ejemplo, cavidades, pliegues y hendiduras resultantes del proceso de fabricación de automóviles. Además, las composiciones de recubrimiento pigmentadas pueden contener pigmentos que absorben radiación tales como negro de humo y dióxido de titanio, dando como resultado una radiación insuficiente para curar el aglutinante resinoso formador de película. Finalmente, la radiación de baja energía tal como la radiación ultravioleta en el intervalo de longitud de onda de 200-400 nanómetros, aunque es eficaz para la curación de recubrimientos finos, no es particularmente eficaz en la curación de las regiones interiores de recubrimientos gruesos.
Los documentos US 2005/0027082, US 2007/0142603 y US 4 031 271 se refieren a una composición de recubrimiento curada a través de irradiación.

Por lo tanto, sería deseable tener una composición de recubrimiento que cure bien cuando se expone a radiación y que también cure a través de un mecanismo de curación alterno cuando la radiación sea insuficiente para obtener una curación completa.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un proceso según las reivindicaciones 1 a 14 para la formación de un recubrimiento en un sustrato que comprende:

(a) depositar en el sustrato una composición curable que comprende:

(i) un polieno que contiene un grupo de retirada de electrones,
(ii) un politiol,
(iii) un catalizador de adición de Michael;

(b) formar una película continua en la superficie del sustrato;
(c) exponer la película a radiación para curar parcialmente la composición;
(d) someter la película a las condiciones que causan una reacción de adición de Michael de (i) y (ii),

por lo que la curación en las etapas (c) y (d) da como resultado una curación completa de la composición.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se buscan obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes para el ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe entenderse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo ordinarias. Independientemente de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el ámbito general de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican de la manera más precisa posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene intrínsecamente determinados errores que resultan necesariamente de la variación estándar hallada en sus mediciones de prueba respectivas.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, se entiende que un intervalo de «1 a 10» incluye todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o menor que 10.

En la presente solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se afirme específicamente lo contrario. Además, en la presente solicitud, el uso de «o» significa «y/o» a menos que se afirme específicamente lo contrario, aunque «y/o» puede usarse explícitamente en determinados casos.

El término «polímero» también pretende incluir copolímero y oligómero.

Acrílico y metacrílico se designan como (met)acrílico.

Alifático y cicloalifático se designan como (ciclo)alifático.

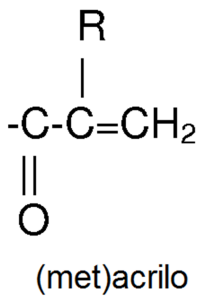
El término «radiación» significa radical libre que genera radiación.

El término «adición de Michael» significa una adición de tio-Michael en la que un compuesto con funcionalidad -SH se añade a un enlace doble.

Los polienos adecuados para su uso en la presente invención son numerosos y pueden variar ampliamente. Tales polienos pueden incluir aquellos que se conocen en la técnica. Los ejemplos no limitantes de polienos adecuados pueden incluir aquellos que están representados por la fórmula:

$$A\text{-}(X)_m$$

en la que A es un resto orgánico, m es un número entero de al menos 2, y X es un resto olefínicamente insaturado que contiene un grupo de retirada de electrones, y m es al menos 2, normalmente 2 a 4. Los ejemplos de X son grupos de la siguiente estructura:



(met)acrilo

en la que R es un radical seleccionado entre H y metilo. Pueden utilizarse otros grupos de retirada de electrones tales como carboxilo, nitrilo, amida y sulfonilo.

Los polienos pueden ser compuestos o polímeros que tienen en la molécula enlaces dobles olefínicos que son polimerizables mediante la exposición a radiación y que son reactivos con los compuestos de tiol a través de una reacción de adición de Michael. Los ejemplos de tales materiales son copolímeros (met)acrílicos-(met)acrílicos funcionales, (met)acrilatos de resina epoxi, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliuretano, (met)acrilatos de amino, (met)acrilatos de silicona, y (met)acrilatos de melamina. La masa molar promedia en número (Mn) de estos compuestos es preferentemente de aproximadamente 200 a 10.000. La molécula contiene preferentemente en promedio de 2 a 20 enlaces dobles olefínicos que son polimerizables mediante exposición a radiación. Los (met)acrilatos pueden ser (met)acrilatos aromáticos o (ciclo)alifáticos. Los aglutinantes pueden usarse individualmente o en mezcla.

Los ejemplos específicos de (met)acrilatos de poliuretano son productos de reacción de los poliisocianatos tales como diisocianato de 1,6-hexametileno y/o diisocianato de isoforona incluyendo derivados de isocianurato y de biuret de los mismos con (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo y/o (met)acrilato de hidroxipropilo. El poliisocianato puede hacerse reaccionar con el (met)acrilato de hidroxialquilo en una relación equivalente de 1:1 o puede hacerse reaccionar con una relación equivalente de NCO/OH mayor que 1 para formar un producto de reacción que contiene NCO que después pueda extenderse en cadena con un poliol tal como un diol o triol, por ejemplo, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol y/o trimetilol propano. Los ejemplos de (met)acrilatos de poliéster son los productos de reacción de ácido (met)acrílico o anhídrido con polioles, tales como dioles, trioles y tetraoles, incluyendo polioles alquilados, tales como dioles y trioles propoxilados. Los ejemplos de polioles incluyen 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, neopentil glicol, trimetilol propano, pentaeritritol y 1,6-hexano diol propoxilado. Los ejemplos específicos de (met)acrilato de poliéster son tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol y tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

Tal como se usa en el presente documento, el término «material con funcionalidad politiol» o «politiol» se refiere a materiales polifuncionales que contienen dos o más grupos funcionales de tiol (SH). Los politioles adecuados para

su uso en la formación de composiciones de capa de acabado curables por radiación son numerosos y pueden variar ampliamente. Tales materiales con funcionalidad politiol pueden incluir aquellos que se conocen en la técnica. Los ejemplos no limitantes de materiales con funcionalidad politiol adecuados pueden incluir, pero sin limitación, politioles que tengan al menos dos grupos tiol incluyendo compuestos y polímeros. El politiol puede tener enlaces de éter (-O-), enlaces de sulfuro (-S-), incluyendo enlaces de polisulfuro ($-S_x-$), en los que x es al menos 2, tal como de 2 a 4, y combinaciones de tales enlaces.

Los politioles para su uso en la presente invención incluyen, pero sin limitación, materiales de la fórmula:

$R_r(SH)_n$

en la que R_1 es un resto orgánico polivalente y n es un número entero de al menos 2, normalmente de 2 a 6.

Los ejemplos no limitantes de politioles adecuados incluyen, pero sin limitación, ésteres de ácidos que contienen tiol de la fórmula HS-R_2-COOH en la que R_2 es un resto orgánico con compuestos de polihidroxi de la estructura R_3-$(OH)_n$ en la que R_3 es un resto orgánico y n es al menos 2, normalmente de 2 a 6. Estos compuestos pueden hacerse reaccionar en condiciones adecuadas para dar politioles que tengan la estructura general:

$$R_3\text{-}(OC\text{-}R_2\text{-}SH)_n$$
$$\|$$
$$O$$

en la que R_2, R_3 y n son tal y como se han definido anteriormente.

Los ejemplos de ácidos que contienen tiol son ácido tioglicólico (HS-CH_2COOH), ácido α-mercaptopropiónico (HS-$CH(CH_3)$-COOH) y ácido β-mercaptopropiónico (HS-CH_2CH_2COCH) con compuestos de polihidroxi tales como glicoles, trioles, tetraoles, pentaoles, hexaoles, y mezclas de los mismos. Otros ejemplos no limitantes de politioles adecuados incluyen, pero sin limitación, bis (tioglicolato) de etilen glicol, bis(β-mercaptopropionato) de etilen glicol, tris (tioglicolato) de trimetilolpropano, tris (β-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, *tetraquis* (tioglicolato) de pentaeritritol y *tetraquis* (β-mercaptopropionato) de pentaeritritol, y mezclas de los mismos.

Normalmente, el polieno está presente en la composición de capa de acabado transparente en cantidades del 80 al 90, más normalmente del 90 al 95 % en peso, y el material de politiol está presente normalmente en cantidades del 2 al 20, más normalmente del 5 al 10 % en peso. Los porcentajes en peso se basan en el peso total de polieno y politiol.

La composición curable también contiene un catalizador de adición de Michael. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen aminas primaria, secundaria y terciaria y compuestos de amonio cuaternario. Los ejemplos específicos incluyen diamina de isoforona, butilamina, n-octilamina, n-nonilamina, N,N'-dietilamina-propil-3-amina, anilina, dioctilamina, trietilamina y tetrametilguanidina. Además, pueden usarse las aminas primaria y secundaria bloqueadas tales como aquellas mencionadas anteriormente reaccionadas con un aldehído y/o una cetona para formar una aldamina y/o una cetimina.

La cantidad del catalizador de adición de Michael presente en la composición curable es normalmente del 0,001 al 5 %, preferentemente del 0,05 al 0,3 % en peso basado en el peso del polieno y politiol.

La composición curable puede contener un fotoiniciador cuando se expone a radiación ultravioleta. Los fotoiniciadores adecuados son, por ejemplo, aquellos que absorben dentro del intervalo de longitud de onda de 190 a 600 nm.

Los ejemplos de fotoiniciadores para sistemas de radiación son benzoína y derivados de benzoína, acetofenona, y derivados de acetofenona tales como, por ejemplo, 2,2-diacetoxiacetofenona, benzofenona y derivados de benzofenona, tioxantona y derivados de tioxantona, antraquinona, 1-benzoilciclohexanol, compuestos organofosforados tales como, por ejemplo, óxidos de acil fosfina. Los fotoiniciadores, cuando están presentes, se usan en cantidades de, por ejemplo, el 0,1 al 7 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, con referencia al peso de polieno y politiol y fotoiniciadores. Los fotoiniciadores pueden usarse individualmente o en combinación.

La composición curable contiene opcionalmente aditivos convencionales que están presentes en la composición de recubrimiento. Estos incluyen agentes de control reológicos, agentes antiespumantes y estabilizadores ligeros de aminas impedidas y absorbedores de ultravioleta, agentes promotores de la adhesión y agentes humectantes inhibidores de la corrosión. Estos ingredientes opcionales están presentes en cantidades de hasta el 10, y preferentemente no más del 5 % en peso basado en el peso de la composición de la capa de acabado.

La composición curable usada en el contenido según la invención puede contener diluyentes tales como disolventes

orgánicos y/o agua. Sin embargo, preferentemente, las composiciones son sólidas al 100 %. Los ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son alcoholes monohídricos o polihídricos, por ejemplo, etilen glicol y butanol, y glicol éteres o ésteres, por ejemplo, dialquil éteres de dietilen glicol que contienen un alquilo C_1 a C_6. Cuando están presentes, los diluyentes constituyen hasta el 50 % en peso de la composición curable basado en el peso de la composición.

La composición curable también puede contener pigmentos y/o colorantes que son solubles en la composición de recubrimiento tales como tintes. Estos ingredientes, si están presentes, están presentes en la composición en cantidades de hasta el 50 %, normalmente hasta el 30 % en peso basado en el peso de la composición curable.

Tal como se usa en el presente documento, el término «colorante» significa cualquier sustancia que confiere color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante puede añadirse al recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o copos. Puede usarse un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes.

Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, tintes y tinturas, tales como aquellos usados en la industria de la pintura y/o desglosados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como las composiciones de efecto especial. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido dividido finamente que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden incorporarse en los recubrimientos por trituración o mezclado simple. Los colorantes pueden incorporarse por trituración en el recubrimiento mediante el uso de un vehículo de triturado, el uso del cual será familiar para un experto en la materia.

Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, pero sin limitación, pigmento bruto de carbazol dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo de sal (lacas colorantes), benzimidazolona, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolo pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol («rojo DPPBO»), y mezclas de los mismos. Los términos «pigmento» y «masilla coloreada» pueden usarse intercambiablemente.

Los ejemplos de tintes incluyen, pero sin limitación, aquellos que están basados en disolventes tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno y quinacridona.

Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en la forma de una dispersión incluyendo, pero no limitándose a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersadas y/o partículas de colorantes que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula menor que 150 nm, tal como menor que 70 nm, o menor que 30 nm. Las nanopartículas pueden producirse por trituración de pigmentos orgánicos o inorgánicos de serie con medios de trituración que tienen un tamaño de partícula menor que 0,5 mm. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas y métodos para su fabricación se identifican en la patente estadounidense n.º 6.875.800 B2.
Las dispersiones de nanopartículas también pueden producirse por cristalización, precipitación, condensación de fase gaseosa, y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de nanopartículas dentro del recubrimiento, puede usarse una dispersión de nanopartículas recubiertas de resina. Tal como se usa en el presente documento, una «dispersión de nanopartículas recubiertas de resina» se refiere a una fase continua en la que se dispersan «micropartículas de compuesto» discretas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina en la nanopartícula. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas recubiertas de resina y los métodos para su fabricación se identifican en la solicitud estadounidense n.º 10/876.031 presentada el 24 de junio de 2004, y en la solicitud estadounidense provisional n.º 60/482.167 presentada el 24 de junio de 2003.

Los ejemplos de composiciones de efecto especial que pueden usarse incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, aspecto nacarado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, efecto fotocromático, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones adicionales de efectos especiales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como reflectividad, opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efecto especial pueden producir un cambio de color, de manera que el color del recubrimiento cambia cuando el recubrimiento se observa a diferentes ángulos. Los ejemplos de composiciones de efecto de color se identifican en la patente estadounidense n.º 6.894.086. Las composiciones adicionales de efecto de color pueden incluir mica recubierta y/o mica sintética, sílice recubierto, alúmina recubierta transparentes, un pigmento transparente de cristal líquido, un recubrimiento de cristal líquido, y/o cualquier composición en la que se produzca una interferencia por la diferencia del índice de refracción dentro del material y no debido a la diferencia del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

Las composiciones se curan normalmente a temperatura ambiente y se exponen a radiación. La radiación puede ser radiación de alta energía o radiación actínica.

Una clase de bombardeo de alta energía incluye electrones energéticos tales como aquellos derivados de isótopos tales como el estroncio 90, o haces electrónicos intensos producidos mediante aceleradores de partículas. La curación por haces electrónicos es más útil en aplicaciones en las que se desean tasas muy rápidas y económicas. A modo de ejemplo, en algunos sistemas se pueden usar períodos de curación inferiores a un segundo aproximadamente que usan una dosificación de radiación total inferior a 0,25 Mrad.

Una clase de radiación actínica útil en el presente documento es luz ultravioleta y otras formas de radiación actínica que normalmente se encuentran en la radiación emitida por el sol o por fuentes artificiales tales como lámparas solares de tipo RS, lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, lámparas de vapor de mercurio, lámparas de haluro de wolframio.
La radiación ultravioleta se puede usar más eficazmente si la composición de polieno/politiol fotocurable contiene un acelerador de la velocidad de fotocuración adecuado. Los períodos de curación pueden ajustarse para que sean muy cortos y, por lo tanto, comercialmente económicos por elección propia de una fuente ultravioleta, acelerador de la velocidad de fotocuración y concentración de la misma, temperatura y peso molecular, y funcionalidad de grupo reactivo del polieno y politiol. Los períodos de curación de 1 segundo a 15 minutos son típicos.

Preferentemente, por motivos de seguridad, se prefiere la radiación ultravioleta de baja energía que se encuentra dentro del intervalo de longitud de onda de 200-400 nanómetros. Preferentemente, la relación de contenido UV-B respecto a contenido UV-A es 1:1 o menor.

Se cree que durante la etapa de curación se produce tanto la reacción de adición de radical causada por la radiación y una reacción de adición de Michael. Por consiguiente, si la curación de reacción de adición de radical libre es insuficiente para curar completamente la composición, la reacción de adición de Michael completará la curación.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición según la presente invención puede ser una composición a base de agua, una composición a base de disolvente o una composición libre de disolvente. La composición puede ser especialmente adecuada para su uso como una composición de alto contenido de sólidos o libre de disolvente. Preferentemente, el contenido orgánico volátil teórico (VOC) de la composición es menor de 450 g/l, más preferentemente menor que 350 g/l, lo más preferentemente menor que 250 g/l.

Las presentes composiciones son de interés particular en composiciones de recubrimiento. Preferentemente, se usa una composición bicomponente. Preferentemente, el primer componente del recubrimiento bicomponente comprende el compuesto que comprende dos o más grupos olefínicamente insaturados así como el compuesto que comprende al menos dos grupos funcionales mercapto, mientras que el segundo componente de la composición comprende una pequeña cantidad de una solución de catalizador. Sin embargo, si así se desea, el segundo componente puede comprender, junto al catalizador, una parte de la cantidad total del compuesto que comprende grupos olefínicamente insaturados o el compuesto que comprende grupos funcionales mercapto.

Las composiciones según la presente invención pueden aplicarse mediante métodos convencionales, incluyendo la pulverización, cepillado, recubrimiento con rodillo o inmersión. Sin embargo, las composiciones de la presente invención son particularmente adecuadas para la aplicación mediante un aparato de mezclado externo, una en la que una composición líquida que comprende un compuesto que comprende dos o más grupos olefínicamente insaturados que comprenden al menos una funcionalidad de retirada de electrones unida a un átomo de carbono del grupo insaturado, y un compuesto que comprende al menos dos grupos funcionales mercapto, se pulveriza a través de una boquilla de pulverización, con una pequeña cantidad de una composición de catalizador líquida que se inyecta en la pulverización de la composición pulverizada. El espesor del recubrimiento (espesor de película seca) es normalmente de 5 a 160 micrómetros.

Las composiciones según la invención pueden usarse en diversos sustratos, en particular, madera, plásticos, y sustratos de metal tales como aluminio, acero, o acero galvanizado, para aplicaciones industriales de cualquier tipo. La composición puede usarse como una imprimación, capa base o capa de acabado transparente. Las composiciones también pueden usarse como adhesivos y masillas. Las composiciones son particularmente ventajosas para su uso como recubrimiento para reparación de coches, puesto que son fácilmente pulverizables y pueden aplicarse a temperaturas ambiente.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la formación de un recubrimiento sobre un sustrato, que comprende:

(a) depositar sobre un sustrato una composición curable que comprende:

(i) un polieno que contiene un grupo de retirada de electrones,
(ii) un politiol,
(iii) un catalizador de adición de Michael;

(b) formar sobre el sustrato una película continua de la composición curable;
(c) exponer la película a radiación para curar parcialmente la composición;
(d) someter la película a condiciones suficientes para causar una reacción de adición de Michael de (i) y (ii); por lo que la curación en las etapas (c) y (d) es suficiente para curar la composición.

2. El proceso de la reivindicación 1,

- en el que el sustrato es de forma irregular de manera que la composición curable no se expone uniformemente a la radiación ultravioleta, lo que da como resultado una curación incompleta en la etapa (c); o
- la composición curable contiene uno o más pigmentos que absorben la radiación ultravioleta, lo que da como resultado una curación incompleta en la etapa (c); o
- en el que la película tiene una región superficial y una región interior por debajo de la superficie y se cura sustancial y completamente en la superficie en la etapa (c) pero se cura de manera incompleta en la región interior de la película.

3. El proceso de la reivindicación 1 en el que el polieno tiene la fórmula estructural A-$(X)_m$ en la que A es un resto orgánico, que contiene preferentemente grupos seleccionados entre éster y uretano, X es un resto olefínicamente insaturado, preferentemente seleccionado entre -C(O)CR=CH_2 donde R es hidrógeno o metilo y m es al menos 2, preferentemente m es de 2 a 4.

4. El proceso de la reivindicación 3 en el que A se deriva de un poliisocianato.

5. El proceso de la reivindicación 3 en el que A-$(X)_m$ es un (met)acrilato de poliuretano o un (met)acrilato de poliéster.

6. El proceso de la reivindicación 1 en el que el politiol tiene la fórmula estructural R-$(SH)_n$ donde R es un resto orgánico y n es al menos 2, preferentemente n es de 2 a 6.

7. El proceso de la reivindicación 6, en el que R contiene grupos éster o en el que R se deriva de un poliol.

8. El proceso de la reivindicación 6 en el que el politiol es el producto de reacción de un ácido orgánico con funcionalidad tiol y un poliol.

9. El proceso de la reivindicación 1 en el que el catalizador de adición de Michael es una amina, preferentemente la amina es una amina primaria o secundaria que incluye aminas primarias y secundarias bloqueadas.

10. El proceso de la reivindicación 1 en el que el polieno está presente en la composición en cantidades del 80 al 98 por ciento en peso y el politiol está presente en cantidades del 2 al 20 por ciento en peso; estando los porcentajes en peso basados en el peso de polieno y politiol o en el que el polieno está presente en cantidades del 90 al 95 por ciento en peso y el politiol está presente en cantidades del 5 al 10 por ciento en peso; estando los porcentajes en peso basados en el peso de polieno y politiol.

11. El proceso de la reivindicación 1 en el que el catalizador de adición de Michael está presente en la composición en cantidades del 0,001 al 5 por ciento en peso basado en el peso de polieno y politiol.

12. El proceso de la reivindicación 1 en el que la capa de acabado se expone a radiación ultravioleta que se encuentra dentro del intervalo de longitud de onda de 200-400 nanómetros.

13. El proceso de la reivindicación 1 en el que la curación en las etapas (c) y (d) se produce simultáneamente.

14. El proceso de la reivindicación 1 en el que la curación en las etapas (c) y (d) se produce a temperatura ambiente.