



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 041**

51 Int. Cl.:
G01N 21/00 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05750492 .0**
86 Fecha de presentación : **21.05.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1754042**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.02.2007**

54 Título: **Procedimiento para el endurecimiento por irradiación de recubrimientos.**

30 Prioridad: **26.05.2004 DE 10 2004 026 325**
20.07.2004 DE 10 2004 035 066

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Frey, Thomas;**
Graf, Karl y
Biehler, Manfred

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 299 041 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el endurecimiento por irradiación de recubrimientos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la determinación de las condiciones mínimas necesarias para el endurecimiento por irradiación de masas de recubrimiento pigmentadas, que pueden ser endurecidas por irradiación, así como a un dispositivo y a un método económico para esta finalidad.

10 El endurecimiento por irradiación para la fabricación de recubrimientos transparentes tales como, por ejemplo, barnices transparentes o barnices de cobertura es una tecnología establecida en la industria con grandes ventajas tales como una elevada velocidad del proceso, ausencia de disolventes y elevadas densidades de reticulación.

15 En contra de lo que ocurre en el caso de las masas de recubrimiento transparentes, las masas de recubrimiento pigmentadas son, *per se*, difícilmente endurecibles por irradiación puesto que los pigmentos contenidos absorben y reflejan la radiación y, por lo tanto, sólo una pequeña parte de la dosis de la energía irradiada puede provocar un endurecimiento realmente efectivo. De igual modo se impide el empleo del endurecimiento por irradiación para recubrimientos de color y cubrientes debido a la interacción entre los pigmentos empleados en este caso y la irradiación, cuya intensidad se debilita en este caso. El endurecimiento en profundidad del recubrimiento, especialmente por su lado inferior, es decir hasta el sustrato, puede reducirse debido a la pigmentación hasta provocar la inutilidad del recubrimiento.

20 No han faltado intentos para endurecer por irradiación también masas de recubrimiento pigmentadas. En este caso se sometieron las masas de recubrimiento a la irradiación durante el tiempo al cabo del cual era de esperar un endurecimiento en profundidad, en base empírica.

25 El inconveniente de esta tecnología consiste en que la base empírica únicamente puede ser determinada mediante series de ensayos y no tiene ninguna fuerza de predicción.

30 De manera especial, cuando deba incorporarse una nueva pigmentación o un nuevo nivel de pigmentación (concentración de la pigmentación), en caso que no existan valores empíricos, únicamente podían determinarse, hasta ahora, nuevas formulaciones por medio de series de ensayos engorrosas tomándose como base el sistema de intento y de error.

35 Como consecuencia de la ausencia de la fuerza de predicción de una base empírica de este tipo, se someten a la irradiación las masas de recubrimiento, por regla general, bien durante un tiempo mayor que el necesario, lo cual conduce a un bloqueo innecesario de las instalaciones de exposición a la luz de intensidad capital y, por lo tanto, a una utilización desfavorable de la instalación, o durante un tiempo insuficientemente prolongado, lo cual conduce a un recubrimiento que no está endurecido en profundidad, que, por lo tanto, tiene un efecto negativo sobre la adherencia o sobre la dureza del recubrimiento, por ejemplo y, por lo tanto, puede conducir a lotes defectuosos.

40 Los autores Hauser, Osterloh y Jacobi describen en el congreso XIV FATIPEC, 4 - 9 junio 1978, Budapest, páginas 241 - 247, especialmente en el capítulo 6, el efecto de la distribución de la energía de una lámpara de rayos UV, de los espectros de absorción de un fotoiniciador y de los espectros de absorción de pigmentos puros con respecto a un endurecimiento esperable por medio de los UV.

45 El inconveniente en este caso consiste en que estos métodos únicamente pueden evaluar las pigmentaciones existentes y no son posibles predicciones para las composiciones de pigmentos que no hayan sido medidas hasta ahora. De igual modo, los autores Hauser *et al.* parten del espectro de absorción de un fotoiniciador y no reconocen que este espectro de absorción no tiene que coincidir obligatoriamente con su susceptibilidad a la activación espectral (véase más adelante).

50 La tarea industrial de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento con el cual pudiera predecirse, por un lado, la adecuación o bien la no adecuación del endurecimiento por irradiación para una pigmentación prevista de un recubrimiento y pudiesen determinarse las variables para el endurecimiento por irradiación de tal manera, que pudiese esperarse un endurecimiento en profundidad suficiente.

55 La tarea se resuelve por medio de un procedimiento para la determinación de las condiciones para el endurecimiento por irradiación de masas de recubrimiento pigmentadas, que pueden ser endurecidas por irradiación, que contengan al menos un pigmento P, al menos un agente aglutinante B y, al menos, un fotoiniciador I, sobre un sustrato, que comprende las etapas

- 60 a) preestablecer una composición de pigmento o, en caso dado, determinar la composición del pigmento necesaria para alcanzar la impresión de color deseada,
- b) la medida de los espectros de reflexión de los pigmentos P contenidos en la composición de pigmento, en función de su concentración, de su composición y/o de su espesor de capa,
- 65 c) la determinación de la absorción $K(\lambda)$ específica de la concentración y de los espectros de dispersión $S(\lambda)$ de los pigmentos individuales a partir del espectro de reflexión medido en b) en el intervalo de longitud de onda λ deseado,

ES 2 299 041 T3

- d) la medida de la reflexión del substrato en el intervalo espectral deseado,
- e) la determinación de los valores para la absorción total $K_t(\lambda)$ y de la dispersión total $S_t(\lambda)$ de la masa de recubrimiento sobre el substrato a partir de los valores procedentes de c) y de d) para la composición de pigmento deseada,
- f) la determinación de la transmisión integral T_i para la composición de pigmento en el intervalo de longitud de onda deseado y
- g) la determinación de las variables, que sean necesarias para el endurecimiento por irradiación, a base de la transmisión integral T_i determinada en f).

La ventaja de la presente invención reside en que se reduce esencialmente la magnitud de la serie de ensayos experimentales, puede optimizarse la utilización de las instalaciones de exposición a la luz y pueden evitarse lotes defectuosos como consecuencia de la irradiación insuficiente.

En el ámbito de esta descripción se utilizarán los conceptos de la manera siguiente:

Pigmento se utilizará en conjunto, en el sentido de esta descripción, para los pigmentos en el propio sentido de la palabra, para colorantes y/o para materiales de carga, preferentemente para pigmentos en el propio sentido de la palabra y para materiales de carga y, de manera especialmente preferente, para pigmentos en el propio sentido de la palabra.

Pigmentos en el propio sentido de la palabra son, según la publicación CD Römpp Chemie Lexikon - Versión 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995 con referencia a la norma DIN 55943 "materiales colorantes con color o sin color, inorgánicos u orgánicos, prácticamente insolubles en el medio de aplicación" en estado de partículas.

En este caso, el concepto de prácticamente insoluble significa una solubilidad a 25°C por debajo de 1 g/1.000 g de medio de aplicación, de manera preferente por debajo de 0,5, de manera especialmente preferente por debajo de 0,25, de manera muy especialmente preferente por debajo de 0,1 y, en particular, por debajo de 0,05 g/1.000 g de medio de aplicación.

Ejemplos de pigmentos en el propio sentido de la palabra abarcan cualquier sistema de pigmentos de absorción y/o de pigmentos de efecto, de manera preferente de pigmentos de absorción. El número y la elección de los componentes del pigmento no están sometidos en este caso a ningún tipo de limitación. Éstos pueden adaptarse arbitrariamente a los requisitos correspondientes, por ejemplo a la impresión e color deseada, por ejemplo como se ha descrito en la etapa a). A título de ejemplo pueden estar basados todos los componentes del pigmento en un sistema normalizado de barniz para mezclar.

Se entenderán por pigmentos de efecto todos aquellos pigmentos, que muestren una constitución en forma de plaquetas y que proporcionen un recubrimiento superficial con efectos de color decorativos especiales. Los pigmentos de efecto están constituidos, por ejemplo, por todos los pigmentos proporcionadores de efecto que pueden ser empleados usualmente en el barnizado para los vehículos automóviles y en la industria. Ejemplos de tales pigmentos de efecto son los pigmentos puramente metálicos; tales como, por ejemplo, los pigmentos de aluminio, de hierro o de cobre; los pigmentos de interferencia, tales como, por ejemplo, la mica recubierta con dióxido de titanio, la mica recubierta con óxido de hierro, la mica recubierta con óxidos mixtos (por ejemplo con dióxido de titanio y Fe_2O_3 o con dióxido de titanio y Cr_2O_3), el aluminio recubierta con óxidos metálicos, o los pigmentos de cristal líquido.

Los pigmentos de absorción proporcionadores de color están constituidos, por ejemplo, por los pigmentos de absorción inorgánicos u orgánicos, que puede ser empleados usualmente en la industria de los barnices. Ejemplos de los pigmentos de absorción orgánicos son los pigmentos azoicos, los pigmentos de ftalocianina, los pigmentos de quinacridona y los pigmentos de pirrolopirrol. Ejemplos de los pigmentos de absorción inorgánicos son los pigmentos de óxido de hierro, de dióxido de titanio y de hollín.

Los colorantes son igualmente materiales colorantes y se diferencian de los pigmentos por su solubilidad en el medio de aplicación, es decir que presentan a 25°C una solubilidad mayor que 1 g/1.000 g en el medio de aplicación.

Ejemplos de colorantes son los colorantes azoicos, de azina, de antraquinona, de acridina, de cianina, de oxazina, de polimetina, de tiazina, de triarilmetano. Estos colorantes pueden encontrar aplicación como colorantes básicos o catiónicos, los colorantes para mordentado, directos, de dispersión, de revelado, de tina, de complejos metálicos, reactivos, ácidos, de azufre, de copulación o substantivos.

Debe entenderse por materiales de carga inertes colorísticos todos los productos/compuestos que, por un lado, sean inactivos desde el punto de vista colorístico; es decir que muestren una baja absorción propia y cuyo índice de refracción sea similar al índice de refracción del medio de recubrimiento y que, por otro lado, sean capaces de influenciar la orientación (orientación paralela) de los pigmentos de efecto en el recubrimiento superficial, es decir en la película de barniz aplicada, así como otras propiedades del recubrimiento o de las masas de recubrimiento, por ejemplo la dureza o la reología. A continuación se han citado a título de ejemplo productos/compuestos inertes

que pueden ser empleados sin que se limite a estos ejemplos el concepto de materiales de carga colorísticos inertes influenciadores de la topología. Los materiales de carga inertes adecuados, que corresponden a la definición, pueden ser, por ejemplo, materiales de carga o pigmentos transparentes o semitransparentes, tales como por ejemplo los geles de sílice, el blanco fijo, el kieselgur, el talco, el carbonato de calcio, el caolín, el sulfato de bario, el silicato de magnesio, el silicato de aluminio, el dióxido de silicio cristalino, el ácido silícico amorfo, el óxido de aluminio, las microesferas o las microesferas huecas por ejemplo de vidrio, de cerámica o polímeras con tamaños comprendidos, por ejemplo, entre 0,1 y 50 μm . De igual modo pueden emplearse como materiales de carga inertes cualquier tipo de partículas sólidas inertes orgánicas, tales como por ejemplo productos de condensación de urea-formaldehído, ceras de poliolefina micronizadas y ceras amídicas micronizadas. Los materiales de carga inertes pueden emplearse respectivamente también en mezcla. Sin embargo, de manera preferente se emplea respectivamente sólo un material de carga.

Se entenderá por medio de recubrimiento el medio que circunda al pigmento, por ejemplo barniz transparente, agente aglutinante, polvo, por ejemplo para barnices en polvo, películas de material sintético o láminas.

Se entenderá por masa de recubrimiento aquella composición que contenga el medio de recubrimiento (agente aglutinante) y el pigmento.

Se entenderá por recubrimiento la masa de recubrimiento aplicada y secada y/o endurecida.

El agente aglutinante B, al menos único, puede elegirse entre cualquier tipo de compuesto, que puede ser endurecido por irradiación. En este caso puede tratarse de compuestos polimerizables por radicales o por vía catiónica, que contengan, al menos, un enlace múltiple C-C. De manera preferente un agente aglutinante B, al menos único, contiene, al menos, un enlace polimerizable por medio de radicales, de manera especialmente preferente contiene desde 1 hasta 20 dobles enlaces etilénicamente insaturados, de forma muy especialmente preferente contiene entre 1 y 10, especialmente contiene entre 1 y 6 y, en particular, contiene entre 2 y 4 enlaces polimerizables por medio de radicales.

Los dobles enlaces etilénicamente insaturados, polimerizables por medio de radicales, están constituidos en este caso, de manera preferente, por grupos acrilato o por grupos metacrilato, de manera preferente por grupos acrilato y los dobles enlaces etilénicamente insaturados, polimerizables por vía catiónica, están constituidos por grupos de viniléter.

El contenido en grupos insaturados, polimerizables por medio de radicales o por vía catiónica, puede ascender por ejemplo, como mínimo, a 0,01 mol/100 g de compuesto, de manera preferente al menos a 0,05, de manera especialmente preferente al menos a 0,1 y, en particular, al menos a 0,2 moles/100 g.

El peso molecular promedio en número M_n de estos compuestos, determinado mediante la cromatografía de permeación de gel con tetrahidrofurano como agente eluyente y con poliestireno como patrón, puede estar comprendido, por ejemplo, entre 200 y 200.000, de manera preferente puede estar comprendido entre 250 y 100.000, de forma especialmente preferente puede estar comprendido entre 350 y 50.000 y, de manera especial, puede estar comprendido entre 500 y 30.000.

Los agentes aglutinantes pueden estar constituidos, por ejemplo, por los productos usuales en el comercio, que puedan ser endurecidos por irradiación, por ejemplo los ésteres del ácido metacrílico o, de manera preferente, los ésteres del ácido acrílico de poliéteroles, de poliésteroles, de uretanos, de aminoplastos, de poliacrilatos o de resinas epoxi, de monoalcoholes, en caso dado alcoxilados, de polialcoholes, en caso dado alcoxilados, los diluyentes reactivos o las mezclas de los mismos, así como los compuestos multifuncionales, capaces de intervenir en una polimerización.

Los compuestos multifuncionales, capaces de intervenir en una polimerización, es decir por ejemplo los (met)acrilatos multifuncionales portan, al menos, 2, de manera preferente entre 3 y 10, de manera especialmente preferente entre 3 y 6, de manera muy especialmente preferente entre 3 y 4 y, en particular, 3 grupos de (met)acrilato, de manera preferente grupos acrilato.

Éstos pueden ser, por ejemplo, los ésteres del ácido (met)acrílico con polialcoholes correspondientes, al menos divalentes, en caso dado alcoxilados.

Este tipo de polialcoholes son, por ejemplo, los polioles, los poliéteroles o los poliésteroles o los poliacrilatopolioles, al menos divalentes, con una funcionalidad OH media al menos de 2, preferentemente comprendida entre 3 y 10.

Los óxidos de alquileo, adecuados para la alcoxilación son, por ejemplo, el óxido de etileno, el óxido de propileno, el óxido de *iso*-butileno, el viniloxirano y/o el óxido de estireno.

La cadena de óxido de alquileo puede estar compuesta, de manera preferente, a partir de unidades de óxido de etileno, de óxido de propileno y/o de óxido de butileno. Una cadena de este tipo puede estar compuesta por una especie de un óxido de alquileo o por una mezcla de óxidos de alquileo. Cuando se utilice una mezcla, las distintas unidades de óxidos de alquileo pueden presentarse distribuidas de manera estadística o en forma de bloque o de bloques de las especies individuales. Como óxidos de alquileo son preferentes el óxido de etileno, el óxido de propileno o una

mezcla de lo mismos, siendo especialmente preferente el óxido de etileno o el óxido de propileno y siendo muy especialmente preferente el óxido de etileno.

El número de las unidades de los óxidos de alquileo en la cadena se encuentra, por ejemplo, comprendido entre 1 y 20, de manera preferente entre 1 y 10, de manera especialmente preferente entre 1 y 5 y, de manera especial, entre 1 y 3 y de manera extraordinariamente preferente es 1, referido a los respectivos grupos hidroxilo del polialcohol.

Los pesos moleculares M_n de los poliésteroles o bien de los poliéteroles se encuentran preferentemente comprendidos entre 100 y 4.000 (M_n determinado mediante cromatografía de permeación de gel con poliestireno como patrón y con tetrahidrofurano como agente eluyente).

Otros (met)acrilatos multifuncionales pueden ser los poliéster(met)acrilatos, los epoxi-(met)acrilatos, los uretano (met)acrilatos o los poliácridatos (met)acrilados. En lugar de los grupos de (met)acrilato pueden emplearse también otros grupos polimerizables por medio de radicales o por vía catiónica.

Los uretano(met)acrilatos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de los poliisocianatos con los (met)acrilatos de hidroxialquilo o con los (met)acrilato-viniléteres y, en caso dado, con agentes prolongadores de las cadenas tales como los dioles, los polioles, las diaminas, las poliaminas o los ditioles o los politioles.

Los (met)acrilatos multifuncionales especialmente preferentes son el tri(met)acrilato de trimetilolpropano, los (met)acrilatos de trimetilolpropano etoxilados y/o propoxilados, de pentaeritrita, de glicerina o de di-trimetilolpropano. Son especialmente preferentes los acrilatos del trimetilolpropano etoxilado y/o propoxilado o de pentaeritrita.

Los diluyentes reactivos son, por ejemplo, los ésteres del ácido (met)acrílico con alcoholes, que presentan desde 1 hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo el éster de metilo del ácido (met)acrílico, el éster de etilo del ácido (met)acrílico, el éster de butilo del ácido (met)acrílico, el éster de 2-etilhexilo del ácido (met)acrílico, el acrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 4-hidroxibutilo, el acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, los compuestos vinilaromáticos, por ejemplo el estireno, el divinilbenceno, los nitrilos α,β -insaturados, por ejemplo el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, los aldehídos α,β -insaturados, por ejemplo la acroleína, la metacroleína, ésteres de vinilo, por ejemplo el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, los compuestos halogenados etilénicamente insaturados, por ejemplo el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, los compuestos conjugados insaturados, por ejemplo el butadieno, el isopreno, el cloropreno, los compuestos monoinsaturados, por ejemplo el etileno, el propileno, el 1-buteno, el 2-buteno, el isobuteno, los compuestos cíclicos monoinsaturados, por ejemplo el ciclopenteno, el ciclohexeno, el ciclododeceno, la N-vinilformamida, el ácido alilacético, el ácido vinilacético, los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 hasta 8 átomos de carbono así como sus sales de metales alcalinos, las sales de los metales alcalinotérreos y las sales de amonio, solubles en agua, tales como, por ejemplo: el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido dimetilacrílico, el ácido etacrílico, el ácido maleico, el ácido citracónico, el ácido metilenmalónico, el ácido crotónico, el ácido fumárico, el ácido mesacónico y el ácido itacónico, el ácido maleico, la N-vinilpirrolidona, las N-vinillactamas, tal como, por ejemplo la N-vinilcaprolactama, las amidas del ácido N-vinil-N-alkil-carboxílico o las amidas del ácido N-vinil-carboxílico, tales como, por ejemplo, la N-vinilacetamida, la N-vinil-N-metilformamida y la N-vinil-N-metilacetamida o los viniléteres, por ejemplo el metilviniléter, el etilviniléter, el *n*-propilviniléter, el *iso*-propilviniléter, el *n*-butilviniléter, el *sec*-butilviniléter, el *iso*-butilviniléter, el *terc*-butilviniléter, el 4-hidroxibutilviniléter, así como las mezclas de los mismos.

Como fotoiniciadores I pueden emplearse los fotoiniciadores conocidos por el técnico en la materia, por ejemplo aquellos que han sido citados en la publicación "Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 o en la publicación K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; fotoiniciadores for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, Londres.

Entre éstos se entenderán aquellos fotoiniciadores que puedan liberar radicales bajo el efecto de la luz y que puedan iniciar una reacción por medio de radicales, por ejemplo una polimerización por medio de radicales.

Entran en consideración, por ejemplo, los óxidos de fosfina, las benzofenonas, las α -hidroxi-alkilaryl-cetonas, las tioxantonas, las antraquinonas, las acetofenonas, las benzofinas y los benzoinaéteres, los cetales, los imidazoles o los ácidos fenilglioxílicos y las mezclas de los mismos.

Los óxidos de fosfina son, por ejemplo, los óxidos de monoacilfosfina u óxidos de bisacilfosfina, tal como, por ejemplo, el producto Irgacure® 819 (el óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina), como los que se han descrito, por ejemplo, en las publicaciones EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 o EP-A 615 980, por ejemplo el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin® TPO), el 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato de etilo o el óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina.

Las benzofenonas son, por ejemplo, la benzofenona, la 4-aminobenzofenona, la 4,4'-bis-(dimetilamino)benzofenona, la 4-fenilbenzofenona, la 4-clorobenzofenona, la cetona de Michler, la o-metoxibenzofenona, la 2,4,6-trimetilbenzofenona, la 4-metilbenzofenona, la 2,4-dimetilbenzofenona, la 4-isopropilbenzofenona, la 2-clorobenzofenona, la 2,2'-diclorobenzofenona, la 4-metoxibenzofenona, la 4-propoxibenzofenona o la 4-butoxibenzofenona.

ES 2 299 041 T3

Las α -hidroxi-alquil-aril-cetonas son, por ejemplo, el 1-benzoilciclohexan-1-ol la 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona), la 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona (la 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona), la 1-hidroxiacetofenona, la 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona o polímero, que contenga incorporado por polimerización la 2-hidroxi-2-metil-1-(4-iso-propen-2-il-fenil)-propan-1-ona (Esacure® KIP 150).

Las xantonas y las tioxantonas son, por ejemplo, la 10-tioxantenona, la tioxanten-9-ona, la xanten-9-ona, la 2,4-dimetiltioxantona, la 2,4-dietiltioxantona, la 2,4-di-iso-propiltioxantona, la 2,4-diclorotioxantona o la cloroxantenona.

Las antraquinonas son, por ejemplo, la β -metilantraquinona, la *terc*-butilantraquinona, ésteres del ácido antraquinonacarbónico, la benzo[de]antraceno-7-ona, la benzo[a]antraceno-7,12-diona, la 2-metilantraquinona, la 2-etilantraquinona, la 2-*terc*-butilantraquinona, la 1-cloroantraquinona o la 2-amilantraquinona.

Las acetofenonas son, por ejemplo, la acetofenona, la acetonaftoquinona, la valerofenona, la hexanofenona, la α -fenilbutiropfenona, la p-morfolinopropiofenona, la dibenzosuberona, la 4-morfolinobenzofenona, el p-diacetilbenceno, la 4'-metoxiacetofenona, la α -tetralona, el 9-acetilfenantreno, el 2-acetilfenantreno, el 3-acetilfenantreno, el 3-acetilindol, la 9-fluorenona, la 1-indanona, el 1,3,4-triacetilbenceno, la 1-acetonaftona, la 2-acetonaftona, la 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, la 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, la 1,1-dicloroacetofenona, la 1-hidroxiacetofenona, la 2,2-dietoxiacetofenona, la 2-metil-1-[4-(metiltio)-fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, la 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-2-ona o la 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona.

Las benzoínas y los benzoínaéteres son, por ejemplo, la 4-morfolinodeoxibenzoína, la benzoína, el iso-butiléter de benzoína, el tetrahidropiranioléter de benzoína, el metiléter de benzoína, el etiléter de benzoína, el butiléter de benzoína, el iso-propiléter de benzoína o el 7-H-benzoína-metiléter o

Los cetales son, por ejemplo, el acetofenonadimetilcetal, la 2,2-dietoxiacetofenona, o bencilcetales, tal como el bencildimetilcetal.

Los ácidos fenilgloxílicos se han descrito, por ejemplo, en las publicaciones DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761.

Los fotoiniciadores que pueden emplearse son, además, por ejemplo, el benzaldehído, la metiletilcetona, el 1-naftaldehído, la trifenilfosfina, la tri-o-tolilfosfina o la 2,3-butanodiona. Mezclas típicas abarcan, por ejemplo, la 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-2-ona y la 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, el óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y la 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, la benzofenona y la 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, el óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y la 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y la 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, la 2,4,6-trimetilbenzofenona y la 4-metilbenzofenona o la 2,4,6-trimetilbenzofenona y la 4-metilbenzofenona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.

Como otros aditivos típicos para los barnices en las masas de recubrimiento pueden añadirse, por ejemplo, los anti-oxidantes, los inhibidores de la oxidación, los estabilizantes, los activadores (aceleradores), los colorantes, los agentes para la desgasificación, los agentes para dar brillo, los agentes antiestáticos, los agentes protectores contra la llama, los espesantes, los agentes tixotrópicos, los agentes auxiliares para el extendido, los agentes aglutinantes, los agentes antiespuma, los productos odorizantes, los agentes tensioactivos, los modificadores de la viscosidad, los suavizantes, los plastificantes, las resinas proporcionadoras de la pegajosidad (taquificantes), los formadores de quelatos o los agentes proporcionadores de compatibilidad (compatibilizantes).

Las masas de recubrimiento pueden endurecerse, además de por la vía del endurecimiento por irradiación, también por vía de otros mecanismos de endurecimiento (curación dual "Dual Cure" y respectivamente curación múltiple "Multi Cure"). De este modo se denomina en el ámbito de esta descripción un proceso de endurecimiento, que se lleva a cabo a través de dos o respectivamente a través de más de dos mecanismos y, concretamente, por ejemplo elegidos entre el endurecimiento por irradiación, por medio de la humedad, por vía química, por oxidación y/o por vía térmica, de manera preferente elegidos entre el endurecimiento por irradiación, por medio de la humedad, por vía química y/o por vía térmica, de manera especialmente preferente elegidos entre el endurecimiento por irradiación, por vía química y/o por vía térmica y, de forma muy especialmente preferente, entre el endurecimiento por irradiación y por vía química.

El procedimiento de conformidad con la invención puede ser empleado especialmente sin embargo para el endurecimiento de las masas de recubrimiento que pueden ser endurecidas de manera exclusiva por irradiación.

Los sustratos, que pueden ser recubiertos con el procedimiento de conformidad con la invención, no están limitados. Éstos pueden estar constituidos, por ejemplo, por madera, por papel, por artículos textiles, por cuero, por telas no tejidas, por superficies de materiales sintéticos, por vidrio, por cerámica, por materiales de construcción minerales, tales como adoquines de cemento y placas de cemento reforzado con fibras, o por metales o por metales recubiertos, de manera preferente se trata de materiales sintéticos o de metales, que pueden presentarse, por ejemplo, incluso en forma de láminas.

Entre los materiales sintéticos pueden citarse concretamente el polietileno, el polipropileno, el poliestireno, el polibutadieno, los poliésteres, las poliamidas, los poliéteres, el cloruro de polivinilo, el policarbonato, el polivinilacetato, el poliacrilonitrilo, el poliactal, el alcohol polivinílico, el acetato de polivinilo, las resinas fenólicas, las resinas de urea, las resinas de melamina, las resinas alquídicas, las resinas epóxido o los poliuretanos, sus copolímeros en forma de bloque o por injerto y sus mixturas. En particular pueden citarse ABS, AES, AMMA, ASA, EP, EPS, EVA, EVAL, HDPE, LDPE, MABS, MBS, MF, PA, PA6, PA66, PAN, PB, PBT, PBTP, PC, PE, PEC, PEEK, PEI, PEK, PEP, PES, PET, PETP, PF, PI, PIB, PMMA, POM, PP, PPS, PS, PSU, PUR, PVAC, PVAL, PVC, PVDC, PVP, SAN, SB, SMS, UF, materiales sintéticos UP (abreviaturas según la norma DIN 7728) y policetonas alifáticas.

A continuación se explicarán con mayor detalle las etapas individuales del procedimiento de conformidad con la invención:

Etapas a)

Establecimiento de una composición de pigmento o, en caso dado, determinación de la composición de pigmento que es necesaria para conseguir la impresión de color deseada

La masa de recubrimiento prevista para su aplicación o bien que debe ser ensayada en cuanto a su adecuación para el endurecimiento contiene, al menos, un pigmento P, y puede componerse partir de uno o varios pigmentos $P_1, P_2, \dots$ con proporciones cuantitativas dadas $m_1, m_2, \dots$

Las proporciones cuantitativas correspondientes de la composición del pigmento pueden deberse por ejemplo a un cálculo de la formulación para los colorantes o pueden ajustarse de tal manera, que se consiga con el recubrimiento la tonalidad de color preestablecida. El cálculo de la formulación para los colorantes puede estar basado en los espectros $K(\lambda)$ y $S(\lambda)$ determinados según b) y d) o puede llevarse a cabo por medio de un sistema independiente de la formulación para los colorantes.

Las propiedades ópticas de un recubrimiento, que contenga diversos pigmentos, se componen de acuerdo con un formalismo, que debe proporcionar la teoría empleada, a partir de las propiedades ópticas de los pigmentos individuales y de sus correspondientes proporciones en el conjunto de la pigmentación.

Los métodos para la formulación para los colorantes están disponibles y son conocidos por el técnico en la materia, siendo un ejemplo la formulación para los colorantes de acuerdo con la publicación EP-B1 931 247 (= US 6,064,487).

Etapas b)

Medida de los espectros de reflexión de los pigmentos P, contenidos en la composición del pigmento, para los pigmentos individuales en función de su concentración, de su composición y/o de su espesor de capa

La susceptibilidad al endurecimiento en profundidad de una masa de recubrimiento queda influenciada por los pigmentos, que cooperan con la irradiación endurecedora, es decir que la absorben, la reflejan y/o la dispersan. Por lo tanto se determinan los índices en función de la longitud de onda para las propiedades de absorción (K) y para las propiedades de dispersión (S) de todos los pigmentos $P_1, P_2, \dots$, contenidos que sean parte integrante de la composición de pigmentación de una masa de recubrimiento prevista para el endurecimiento en profundidad, con objeto de calcular la susceptibilidad al endurecimiento en profundidad de la masa de recubrimiento sin otros ensayos experimentales.

Con esta finalidad, se incorporará en un medio de recubrimiento cada uno de estos pigmentos individuales $P_1, P_2, \dots$ para la iniciación de medidas de calibración a diversas concentraciones, por ejemplo en proporciones comprendidas entre un 0,1 y un 30% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 0,1 y un 25% en peso y, de manera especialmente preferente, comprendidas entre un 0,3 y un 15% en peso con respecto a la masa de recubrimiento. Esta masa de recubrimiento se dota con, al menos, un agente aglutinante que coincida de manera preferente con el agente aglutinante B, al menos único, precedentemente citado, sin embargo no tiene que ser obligatoriamente coincidente puesto que el influjo del agente aglutinante puede ser despreciable por regla general sobre la absorción y sobre la dispersión, lo cual constituye el caso preferente de conformidad con la invención.

El agente aglutinante en la etapa b) no tiene que ser obligatoriamente endurecible por medio de irradiación, sin embargo esto es preferente.

De igual modo, son posibles suplementos constituidos por mezclas definidas de diversos pigmentos. El medio de recubrimiento debería ser preferentemente tan parecido como fuera posible o debería ser idéntico con el medio de recubrimiento en lo que se refiere a sus propiedades ópticas (tras la formación de la película) y en lo que se refiere a su efecto dispersante, cuyo medio de recubrimiento deba ser empleado para el procedimiento.

El medio de recubrimiento puede ser, por ejemplo, un barniz líquido o un barniz en polvo, el endurecimiento para la formación del recubrimiento puede llevarse a cabo mediante endurecimiento por irradiación y/o por otra vía (reacción de dos componentes por ejemplo térmica o a temperatura ambiente). El grado de endurecimiento no es relevante para estas medidas de calibración en tanto en cuanto influya sobre las propiedades ópticas o sobre la composición del recubrimiento y el recubrimiento sea suficientemente gravable por vía mecánica para la medición.

Las diversas masas de recubrimiento pigmentadas se aplican por medio de un procedimiento adecuado, por ejemplo por medio de rasqueta, por pulverización, por precipitación eléctrica, por colada, por aplicación a brocha, mediante revestimiento por rotación (spin-coating), por aspersión, siendo posibles incluso láminas pigmentadas o cuerpos extruidos a través de ranuras.

La aplicación se lleva a cabo sobre un fondo adecuado, por ejemplo una plancha de chapa. El fondo debe presentar al menos dos regiones planas, que se diferencien porque presenten en todo el conjunto del intervalo de las longitudes de onda, que debe ser considerado ulteriormente, por ejemplo desde 200 hasta 2.500 nm, índices de reflexión diferentes, por ejemplo $< 40\%$ y $> 60\%$. Ambas regiones deben ser sobrebarnizadas en la aplicación.

El fondo puede estar dotado con una capa de fondo, por ejemplo con una capa de fondo de adherencia.

El espesor de capa pretendido debería ser similar en cada uno de los procedimientos ulteriores y debería estar comprendido, por regla general, entre 1 y 200 μm , de manera preferente entre 2 y 200, de manera especialmente preferente entre 2 y 150 y, de manera muy especialmente preferente, entre 5 y 150 μm . Los espesores de capa reales de los recubrimientos secos se miden por encima del fondo.

Los espectros de reflexión del recubrimiento se miden por encima de ambos fondos para el conjunto del intervalo de las longitudes de onda, que debe ser considerado ulteriormente. La medición se lleva a cabo con un espectrómetro adecuado, por ejemplo con un espectrómetro UV/VIS. Cuando únicamente deba calcularse el influjo de los pigmentos sobre la irradiación endurecedora en un intervalo de longitudes de onda por encima de 360 - 400 nm, podrá llevarse a cabo la medida de la reflexión con un dispositivo colorimétrico, dependiendo del dispositivo de medición los límites inferiores y superiores exactos del intervalo de medición.

La geometría de la medición o respectivamente la irradiación de exposición a la luz/de observación debería tener en consideración la parte de reflexión difusa. Son posibles, por ejemplo, las geometrías 8°/difuso, 0°/difuso, 0°/45°, X°/Y° (con $0^\circ < X < 80^\circ$ y $0^\circ < Y < 80^\circ$) y las geometrías inversas correspondientes (= sentido inverso de la irradiación). En este caso la nomenclatura es de tal naturaleza, que una irradiación perpendicular al plano de la muestra se designa con 0° y los datos angulares se refieren a la desviación con respecto a esta perpendicular. La medición de la reflexión difusa se lleva a cabo, de manera correspondiente, a través de toda la región del plano de la muestra, es decir desde +90° hasta -90°. La medición puede llevarse a cabo con o sin, preferentemente con la inclusión del brillo.

Básicamente son posibles también las aplicaciones sobre fondos transparentes con diversos espesores de capa y medidas de la transmisión sobre los mismos, por ejemplo con la geometría 0°/difuso.

Todos los espectros medidos o calculados de la presente invención pueden nivelarse según métodos matemáticos en sí conocidos, sin que sea necesaria según la invención una nivelación de este tipo.

Etapa c)

Determinación de los espectros de absorción $K(\lambda)$ y de los espectros de dispersión $S(\lambda)$ específicos de la concentración de los pigmentos individuales a partir del espectro de reflexión, medido en b), en el intervalo deseado de longitudes de onda λ

El técnico en la materia conoce teorías matemáticas que describen la propagación de la irradiación electromagnética en un medio pigmentado en función de la absorción y de la dispersión espectral que tienen lugar en su interior. Puede emplearse para el procedimiento de conformidad con la invención cualquier teoría que proporcione una solución para la determinación de la transmisión de un recubrimiento que contenga varios pigmentos a partir de las propiedades de los pigmentos individuales.

Como teoría más sencilla y que se ha establecido se empleará aquí, de manera preferente, la teoría de Kubelka-Munk (KMT, modelo con dos canales). La intención del desarrollador de esta teoría consistía en la descripción del comportamiento óptico de las materias pigmentadas en el intervalo visible del espectro. El formalismo de esta teoría se empleará incluso para el intervalo espectral de los UV o de los IR, de conformidad con la invención, más allá de los límites del visible.

Los fundamentos de esta teoría han sido expuestos en la publicación Hans G. Völz, Industrial Color Testing, Weinheim: VCH Verlagsges., 2ª edición 2001, en los capítulos 3.3, 4.5, 7.2.1 y 7.2.2.

Sin embargo, pueden emplearse también otras formulaciones de la ecuación del transporte de irradiación para describir las interrelaciones en el momento del paso de la irradiación electromagnética a través de un medio en estado de partículas, en el que se disperse y/o se absorba parcialmente la irradiación. Estos modelos para el cálculo de las propiedades de reflexión, de dispersión y de transmisión de los medios pigmentados están basados preponderantemente en la teoría Mie y emplean, por regla general, las magnitudes ópticas derivadas de la misma correspondientes al coeficiente de absorción, al coeficiente de dispersión y a la función de las fases a partir de la descripción de las partículas de pigmento individuales.

Puede ser necesario utilizar, de manera especial, para la descripción de los barnices de efecto, es decir de las masas de recubrimiento, que contengan pigmentos de efecto, el modelo de cuatro canales o la denominada teoría de cuatro canales (método de las ordenadas discretas), que descompone el campo de irradiación en un gran número de flujos de irradiación en diversas direcciones y que toma en consideración la anisotropía de los procesos de dispersión individuales.

Los fundamentos de estas teorías han sido descritos en la publicación de Hans G. Völz, Industrial Color Testing, Weinheim: VCH Verlagsges., 2ª edición 2001, en los capítulos 3.1.2, 3.2 y 7.2.3.

La teoría de Kubelka-Munk representa un planteamiento fenomenológico para la descripción del transporte de la irradiación en medios con propiedades de dispersión y/o de absorción, que de una manera muy simplificada considera el paso de la luz únicamente en dos sentidos, concretamente de manera perpendicularmente incidente en el medio y saliente de nuevo, en sentido contrario. Según otra suposición decisiva se parte de que la dispersión se lleva a cabo de manera isótropa y que la distribución de la luz tiene un carácter puramente difuso dentro de la capa como consecuencia de los procesos de dispersión múltiple que tienen lugar. En el ámbito de esta teoría pueden proporcionarse expresiones analíticas para la transmisión (T) y para la reflexión (R) de medios turbios paralelos al plano en el caso de la exposición a la luz difusa y una observación semiesférica de la irradiación transmitida o bien de la irradiación reflejada. Ambas magnitudes son funciones del coeficiente de absorción (K) y el coeficiente de dispersión (S), del espesor de la capa observada (SD) y de las propiedades de reflexión de las superficies limítrofes con la capa, en caso dado tras la necesaria corrección de Saunderson (véase más adelante).

De acuerdo con las ecuaciones correspondientes de la KMT (P. Kubelka, F. Munk, Zeitschrift für technische Physik, 11 a (1931), página 593) se calcula para cada uno de los pigmentos, medidos en b), a partir de los espectros de reflexión obtenidos en b) y en d) y del espesor de capa preestablecido o deseado SD, respectivamente un espectro de absorción (K) y un espectro de dispersión (S) a través de todo el intervalo deseado de las longitudes de onda (Hans G. Völz, Industrial Color Testing, Weinheim: VCH Verlagsges., 2ª edición 2001, página 102).

Con esta finalidad, se someten los espectros de reflexión del recubrimiento, que contiene el pigmento correspondiente sobre los diversos fondos, así como los espectros de reflexión de los fondos, de manera preferente, a la corrección matemática de Saunderson para la eliminación de los efectos de la reflexión interna sobre las superficies; con respecto a la ecuación véase la publicación de Hans G. Völz, Industrial Color Testing, Weinheim: VCH Verlagsges., 2ª edición 2001, página 75-78.

Para la corrección de Saunderson se requieren los parámetros r_0 (coeficiente externo de reflexión) para la reflectividad de la superficie del recubrimiento con respecto a la irradiación, incidente desde el exterior y r_2 (coeficiente interno de reflexión) con respecto a la irradiación difusa, incidente desde el interior. Cuando se utiliza la corrección de Saunderson sobre la KMT, son usuales los valores de $r_0 = 0,04$ y $r_2 = 0,6$. Los valores para r_0 y para r_2 dependen del índice de refracción n del medio y pueden adaptarse en función de este índice de refracción. Los valores indicados para r_0 y para r_2 son valores típicos para medios con un índice de refracción n aproximadamente $\approx 1,5$.

La corrección de Saunderson puede obviarse, por ejemplo, cuando los índices de refracción tomen el valor 1 o próximo a 1, por ejemplo el valor 1,3 o por debajo del mismo.

El índice de refracción y , por lo tanto, la reflectividad de los medios transparentes aumenta en general a medida que disminuyen las longitudes de onda y en el intervalo espectral de los UV es mayor que en el visual (comportamiento de "Cauchy"), de tal manera, que otros valores de r_0 podrían conducir a resultados de cálculo mejores, por ejemplo desde 0,03 hasta 0,07 inclusive, de manera preferente desde 0,04 hasta 0,06 y , de forma especialmente preferente, desde 0,04 hasta 0,05.

Con respecto a r_2 debe tenerse en consideración que una parte de la irradiación de medición reflectada, dirigida hacia el fondo metálico, puede conducir a una menor reflexión interna, de tal manera que los valores de $r_2 < 0,6$ podrían conducir a un mejor resultado matemático a la hora de describir la interacción de los pigmentos con la irradiación endurecedora, por ejemplo comprendidos entre 0 y 0,6, de manera preferente comprendidos entre 0,1 y 0,5, de forma especialmente preferente comprendidos entre 0,2 y 0,4.

En tanto en cuanto se conozcan, podrán emplearse también valores dependientes de las longitudes de onda para r_0 y para r_2 .

El intervalo deseado de las longitudes de onda λ abarca el intervalo de longitudes de onda en el cual tiene lugar el endurecimiento por irradiación, es decir el intervalo de las longitudes de onda de la unidad de irradiación, con el cual debe llevarse a cabo el endurecimiento por irradiación y , en caso dado, además el intervalo de longitudes de onda de la luz visible. De manera preferente este intervalo de las longitudes de onda debería abarcar el espectro de absorción y , de forma especialmente preferente, el espectro de susceptibilidad a la activación del fotoiniciador I, al menos único. A título de ejemplo, el deseado intervalo de longitudes de onda está comprendido entre 200 y 2.500 nm, de manera preferente entre 200 y 2.000, de manera especialmente preferente entre 200 y 1.500, de manera muy especialmente preferente entre 200 y 1.000 y , en particular, entre 200 y 780 nm.

Etapa d)

Medida de la reflexión del sustrato en el intervalo espectral deseado

- 5 Del mismo modo que se ha descrito en b), se medirán los espectros de reflexión de ambos fondos, es decir para las dos zonas, como mínimo, con valores diferentes de reflexión, en puntos no recubiertos o bien en partes del fondo equivalentes. De este modo, puede establecerse una colección de datos para sustratos típicos.

Etapa e)

- 10 *Determinación de los valores para la absorción total $K_t(\lambda)$ y para la dispersión total $S_t(\lambda)$ de la masa de recubrimiento sobre el sustrato a partir de los valores procedentes de c) y de d) para la composición de pigmento deseada*

- 15 La masa de recubrimiento, prevista para su aplicación o bien que debe ser ensayada en cuanto a su adecuación para el endurecimiento, contiene una pigmentación, que puede estar compuesta por uno o por varios pigmentos con proporciones cuantitativas dadas, cuya composición de pigmentación ha sido preestablecida o ha sido determinada en caso dado en la etapa a).

- 20 Las propiedades ópticas de un recubrimiento, que contenga diversos pigmentos, están compuestas, de acuerdo con un formalismo, que tiene que proporcionar la teoría empleada, a partir de las propiedades ópticas de los pigmentos individuales y de su proporción en peso correspondiente en el conjunto de la pigmentación.

- 25 De acuerdo con la KMT, los valores de $K(\lambda)$ y los valores de $S(\lambda)$ de una pigmentación compuesta por varios pigmentos son aditivos para cada longitud de onda. Para la descripción de las propiedades ópticas del conjunto de la pigmentación se calcula un espectro de absorción total $K_t(\lambda)$ y un espectro de dispersión total $S_t(\lambda)$ mediante la adición ponderada en cuanto a las proporciones de los valores $K(\lambda)$ y de los valores $S(\lambda)$ de los pigmentos individuales (D.B. Judd, G. Wyszecki, Color in Business, Science, and Industry, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1963, página 413).

- 30 El fotoiniciador I, al menos único, absorbe en la masa de recubrimiento, igual que los pigmentos, la irradiación de la lámpara, por lo tanto puede ser tratado como un pigmento, es decir que puede generarse para el mismo un espectro $K(\lambda)$ y puede tenerse en cuenta en el cálculo de $K_t(\lambda)$.

Etapa f)

- 35 *Determinación de la transmisión integral T_i para la composición del pigmento en el intervalo deseado de longitudes de onda*

- 40 El endurecimiento en profundidad de una masa de recubrimiento hasta el fondo durante el endurecimiento por irradiación es decisivo para la adecuación del recubrimiento desde el punto de vista de la aplicación industrial. De manera especial, la adherencia con el fondo depende de que haya tenido lugar una reacción de reticulación molecular suficiente en la capa límite entre el recubrimiento y el fondo. Esto presupone que, durante el proceso de endurecimiento (es decir en el transcurso de la irradiación) sea depuesta una energía de irradiación suficiente, que sea adecuada para la excitación del fotoiniciador, en esta capa límite, es decir que la alcance.

- 45 Una magnitud para la energía de irradiación, aplicada en aquel lugar, consiste en la intensidad de la irradiación excitadora en dicho punto. Una magnitud para la intensidad de la irradiación excitadora sobre la superficie límite inferior del recubrimiento consiste en la transmisión del recubrimiento, es decir la relación entre la intensidad de una irradiación con una distribución espectral dada una vez atravesado el recubrimiento, con un espesor de capa dado SD, y la intensidad previa a la penetración en el recubrimiento.

- 50 De acuerdo con la KMT se calcula la transmisión $T(\lambda)$ de una capa con un espesor de capa SD y las propiedades ópticas, caracterizadas mediante su espectro $K_t(\lambda)$ y su espectro $S_t(\lambda)$, para cada longitud de onda en el intervalo espectral relevante para el endurecimiento (preferentemente comprendido entre 250 y 450 nm) (Völz, Industrial Color Testing, Weinheim: VCH Verlagsges., 2ª edición 2001, página 97).

- 55 En función del procedimiento de endurecimiento correspondiente pueden emplearse diversas fuentes de irradiación con distribución espectral diferente $B(\lambda)$ de la potencia de irradiación, es decir diversos espectros de emisión. La intensidad de irradiación que accede sobre la superficie límite inferior del recubrimiento depende respectivamente de manera proporcional de $T(\lambda)$ y de $B(\lambda)$.

- 60 Por lo tanto, se calcula como magnitud para la permeabilidad de la masa de recubrimiento para la irradiación endurecedora, una transmisión media T_i ponderada con la distribución de la intensidad de una fuente de irradiación dada, denominada a continuación transmisión integral,

- 65
$$T_i = \sum(t_\lambda \cdot b_\lambda) / \sum(b_\lambda),$$

a partir de los valores espectrales individuales t_λ para la transmisión y b_λ para la intensidad de irradiación incidente, debiendo tener los valores individuales respectivamente intervalos iguales de longitudes de onda, por ejemplo entre 1 y 20 nm, de manera preferente entre 2 y 15, de manera especialmente preferente entre 3 y 10 y, de manera muy especialmente preferente, entre 5 y 10 nm. La suma (o bien de manera análoga una integración) abarca convenientemente el intervalo espectral relevante para el endurecimiento, preferentemente entre 250 y 450 nm y, de forma especialmente preferente, el intervalo de longitudes de onda en el cual pueda ser activado el fotoiniciador y se cumpla en el mismo que $b_\lambda \neq 0$.

La transmisión integral T_i es una magnitud para la energía de irradiación depuesta en la capa límite hacia el fondo y por lo tanto es adecuada para comparar entre sí diversas pigmentaciones en lo que se refiere a su endurecimiento en profundidad esperable.

El grado de la dureza provocada por la energía de irradiación UV aplicada depende, sin embargo, también de la susceptibilidad a la activación espectral $a(\lambda)$ del fotoiniciador I empleado, al menos único, que no tiene que coincidir obligatoriamente con su espectro de absorción (véase más adelante). Esto tiene un efecto tanto mayor cuanto más diferentes sean las distribuciones espectrales de la transmisión de los diversos pigmentos que deben ser comparados puesto que el fotoiniciador únicamente puede ser activado de manera ventajosa, de manera natural, en aquél intervalo de longitudes de onda en el que sea especialmente permeable la pigmentación que lo rodea, es decir que presente una transmisión significativa. Por otro lado, el efecto de la susceptibilidad a la activación espectral del fotoiniciador en el denominado aclarado blanco es despreciable en la mayoría de los casos, es decir en el caso de los barnices con pigmentaciones de color y con un contenido elevado, en comparación con el mismo, en pigmentos incoloros causantes de la dispersión, por ejemplo los pigmentos de dióxido de titanio o de carbonato de calcio puesto que los pigmentos incoloros, causantes de la dispersión, preferentes, tal como por ejemplo el dióxido de titanio tienen una marcada absorción con longitudes de onda cortas y, por lo tanto, limitan la excitación del fotoiniciador al intervalo espectral con mayores longitudes de onda (para el dióxido de titanio aproximadamente > 370 nm). Esto tiene como consecuencia el que cuando se utilice un pigmento de aclarado blanco no conlleva ninguna ventaja, por regla general, por un lado la utilización de un fotoiniciador, que pueda ser activado en un intervalo espectral situado por debajo de aproximadamente 370 nm y, por otro lado, considerar la susceptibilidad a la activación del fotoiniciador para longitudes de onda situadas por debajo de 370 nm.

De manera adicional, puede definirse, de conformidad con la invención, como índice para el balance esperable de la reacción, la activación A. El balance observado de la reacción está basado en la formación de radicales de un fotoiniciador con reacción subsiguiente. La contribución espectral, destinada a la activación de la reacción de reticulación, está dada, para cada longitud de onda λ , por el producto formado por la intensidad de la irradiación sobre la superficie límite con el sustrato (con relación a la intensidad de irradiación, véase la definición de transmisión integral) y la susceptibilidad a la activación del fotoiniciador, dada por los correspondientes valores espectrales individuales a_λ (véase más adelante). El conjunto de la activación A de la reacción de reticulación en la región de la capa límite está dada por la suma de las contribuciones espectrales individuales.

$$A = \sum(t_\lambda \cdot b_\lambda \cdot a_\lambda) / (\sum(b_\lambda) \cdot \sum(a_\lambda))$$

Las contribuciones individuales para longitudes de onda, a las cuales sea nula la energía de irradiación excitadora o la susceptibilidad a la activación del fotoiniciador, no contribuyen a la suma. La suma (o bien de manera análoga una integración) abarca, de manera muy conveniente, el intervalo espectral relevante para el endurecimiento, de manera preferente entre 250 y 450 nm y, de forma especialmente preferente, el intervalo de longitudes de onda en el cual puede ser activado el fotoiniciador y dentro del cual se cumple que $b_\lambda \neq 0$.

La susceptibilidad a la activación es una magnitud espectral dependiente, que está dada por los valores espectrales individuales a_λ , debiendo tener los valores individuales de a_λ respectivamente los mismos separaciones entre las longitudes de onda, por ejemplo entre 1 y 20 nm, de manera preferente entre 2 y 15, de manera especialmente preferente entre 3 y 10 y, de forma muy especialmente preferente, entre 5 y 10 nm. Cada valor espectral individual a_λ describe el balance de la reacción por intensidad de irradiación a longitudes de onda λ y a una separación dada entre las longitudes de onda. Es relevante para la intensidad de la irradiación su valor en el límite entre el recubrimiento y el sustrato.

La activación A puede ser una medida para el endurecimiento en profundidad mejor que la transmisión integral T_i . Desde luego la susceptibilidad a la activación espectral de un fotoiniciador no es necesariamente idéntica a su espectro de absorción y, por lo tanto, es de determinación difícil y engorrosa. En una primera aproximación puede suponerse que son coincidentes el espectro de la susceptibilidad a la activación y el espectro de la absorción del fotoiniciador. Sin embargo una forma de realización preferente de la presente invención representa la determinación de la susceptibilidad a la activación del fotoiniciador.

Una posibilidad para la determinación de la susceptibilidad a la activación espectral de un fotoiniciador/de una mezcla de fotoiniciadores consiste en iluminar una película de barniz que pueda ser endurecida por irradiación, provista con el fotoiniciador que debe ser caracterizado, con una luz monocromática, por ejemplo procedente de rayos láser o con un monocromador y determinar a continuación el grado del endurecimiento conseguido por medio de un indicador adecuado, por ejemplo la dureza, el módulo E, la adherencia, la resistencia al hinchamiento o determinar

directamente el balance alcanzado de la reacción por medio de los dobles enlaces químicamente transformados, por ejemplo mediante espectroscopia Raman, en función de las longitudes de onda irradiadas λ .

Otra posibilidad consiste en establecer empíricamente en primer lugar un espectro de la susceptibilidad a la activación del fotoiniciador, por ejemplo de acuerdo con su espectro de absorción fácilmente accesible y comparándose o bien optimizándose por medio de métodos empíricos o por medio de un algoritmo adecuado una correlación de los resultados del endurecimiento de barnices UV con diversas pigmentaciones, cuyas transmisiones puede ser determinadas en el intervalo considerado de longitudes de onda por ejemplo con uno de los métodos precedentemente indicados, teniéndose en consideración las longitudes de onda irradiadas con los valores de activación calculados a este respecto.

Etapa g)

Determinación de las variables, que son necesarias para el endurecimiento por irradiación deseado, a base de la transmisión T_i integral determinada en f). La determinación de las variables a base de la activación A , determinada en f) podría llevarse a cabo de manera análoga

El que se produzca o no el endurecimiento en profundidad deseado de una composición de pigmento dada en un recubrimiento pigmentado en un proceso dado de endurecimiento por irradiación depende

- 1.) de la permeabilidad del recubrimiento para la irradiación que provoca la excitación del fotoiniciador, caracterizada por T_i (véase más arriba) y
- 2.) de la energía de irradiación E , irradiada en el recubrimiento, determinada por la potencia de irradiación y por el tipo de la fuente de irradiación, por ejemplo constituida por una o por varias lámparas, por la distancia entre el sustrato y la fuente de irradiación, por la velocidad de la banda, por la longitud de la trayectoria, por el número de pasadas o de otras medidas para el tiempo de residencia, por la atmósfera, bajo la cual se lleve a cabo el endurecimiento, así como, en caso dado, por el tipo y la cantidad del fotoiniciador I empleado, el menos único,
- 3.) de las propiedades del fotoiniciador. Por este motivo se tendrá en consideración en una forma preferente de realización de la invención, además de los puntos 1.) y 2.), la susceptibilidad a la activación del fotoiniciador empleado.

Puesto que E es diferente para procesos diferentes, se determinará para cada proceso una transmisión integral crítica $T_{i,crit}$, que tiene que presentar como mínimo el recubrimiento con el fin de que se consiga el endurecimiento en profundidad deseado a través de toda la capa pigmentada hasta el sustrato.

Con esta finalidad, se establecerá una serie única de ensayos, constituida por varios recubrimientos, de manera preferente constituida por 3 hasta 7 recubrimientos, por cada proceso de endurecimiento, es decir para la fuente de irradiación que debe ser empleada, con la velocidad de la banda preestablecida y con el número previsto de iluminaciones así como para el fotoiniciador deseado, cuyos recubrimientos se diferencien al menos en un variable, que participen en el cálculo de T_i , por ejemplo la concentración de uno o varios pigmentos y/o el espesor de capa. Todos los recubrimientos de esta serie de ensayos son tratados con el proceso indicado manteniéndose constantes las propiedades del proceso y a continuación se lleva a cabo una verificación de su endurecimiento en profundidad. La T_i de aquél recubrimiento, que cumpla precisamente los requisitos exigidos para el endurecimiento en profundidad con la T_i mínima, se determinará como $T_{i,crit}$.

Cuando haya sido determinada la $T_{i,crit}$ para el proceso de endurecimiento definido por las variables anteriores, podrá calcularse el endurecimiento en profundidad para cualquier pigmentación que sea utilizada en el futuro, por regla general ya no se requieren otros experimentos adicionales en tanto en cuanto se mantengan la fuente y la potencia de irradiación, la velocidad de la banda, el número de pasadas así como el tipo y la cantidad del fotoiniciador.

Puesto que puede modificarse la característica de la potencia de una lámpara durante la duración de su vida, puede ser necesario verificarla a intervalos de tiempo y llevar a cabo un recambio de las lámparas cuando se descienda por debajo de un cierto valor límite.

El endurecimiento en profundidad puede verificarse preferentemente por medio de aquellos ensayos, que investiguen la adherencia del recubrimiento por medio de una carga del recubrimiento paralelamente con respecto al fondo, tal como por ejemplo el ensayo por rozamiento descrito más adelante.

Podría ensayarse, como orientación grosera, la resistencia a los arañazos por medio de ensayos normalizados, por ejemplo por medio del ensayo Scotch-Britt, como se ha descrito en la publicación WO 02/00754, página 17, líneas 1 a 4, ensayos por cepillado, como los que se han descrito, por ejemplo, en la publicación de P. Betz, A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22, 1993, páginas 27 - 37, el desprendimiento de cinta adhesiva o la adherencia con cortes en forma de rejilla según la norma DIN 53151.

El cálculo de T_i está basado, en una forma preferente de realización de la invención, en las propiedades ópticas de los pigmentos individuales, descritas por medio de sus espectros $K(\lambda)$ y sus espectros $S(\lambda)$ según la KMT. Puesto que

ES 2 299 041 T3

estos espectros abarcan, por regla general, el intervalo espectral para la irradiación endurecedora y todo el intervalo espectral visual, podrán calcularse simultáneamente, en el caso de variación de las variables de la pigmentación, la variación del color esperable y las propiedades colorísticas derivadas. Esto se lleva a cabo mediante el cálculo del espectro de reflexión del recubrimiento a partir de $K(\lambda)$ y de $S(\lambda)$ aplicándose una corrección de Saunderson (Hans G. Völz, Industrial Color Testing, Weinheim: VCH Verlagsges., 2ª edición 2001, páginas 97 y 75-78); a partir del espectro de reflexión puede determinarse, por ejemplo, según la norma DIN 5033 la localización del color, según la norma DIN 6174 la distancia del color con respecto a otra localización del color dada, o según la norma DIN 53235 la profundidad del color del recubrimiento.

Cuando no pueda alcanzarse la condición $T_i \geq T_{i,crit}$, manteniéndose las propiedades deseadas para el recubrimiento, por ejemplo el color, la colorística o la especie y la concentración del pigmento, entonces puede procederse de la manera siguiente:

- se utilizarán nuevos pigmentos para el cálculo de T_i de tal manera, que se utilice de nuevo para la etapa anterior a) y/o
- puede ajustarse por cálculo matemático el espesor de la capa SD y/o la composición de la pigmentación de tal manera, que se cumplan las propiedades deseadas. Ahora se reducirá el espesor de capa manteniéndose la especie del pigmento y su proporción cuantitativa a un valor SD_r , hasta que se cumpla $T_i \geq T_{i,crit}$. En este caso es de esperar un recubrimiento endurecible en profundidad cuando se dispongan y se endurezcan tantas capas con el espesor de capa reducido SD_r , sucesivas y colocadas de manera superpuesta, hasta que se alcance el espesor total de la capa SD.

Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento para el endurecimiento por irradiación de masas de recubrimiento pigmentadas, endurecibles por medio de irradiación, que contienen, al menos, un pigmento P, al menos un agente aglutinante B y, al menos, un fotoiniciador I, sobre un sustrato, que comprende las etapas precedentes a) hasta g) y, además

h) *La realización del endurecimiento por irradiación del recubrimiento a base de las variables determinadas en g)*

El recubrimiento se endurecerá a continuación con el proceso indicado, con las variables determinadas en g).

El endurecimiento por irradiación puede llevarse a cabo, en general, por ejemplo en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 200 y 2.500 nm, de manera preferente en el intervalo de los UV, en el intervalo visible y/o en el intervalo NIR, de forma especialmente preferente en el intervalo de los UV y/o en el intervalo visible y, de forma muy especialmente preferente, en el intervalo de los UV.

Como fuentes de irradiación para el endurecimiento por irradiación son adecuados, por ejemplo, los irradiadores de baja presión de mercurio, los irradiadores de media presión de mercurio o los irradiadores de alta presión, que en caso dado pueden estar exentos de dopaje, o que pueden estar dopados con galio o con hierro, así como los tubos fluorescentes, los irradiadores por impulso, los irradiadores de halogenuros metálicos, las instalaciones de descargas electrónicas, con lo cual es posible un endurecimiento por irradiación sin fotoiniciador, o los irradiadores excímeros. El endurecimiento por irradiación se lleva a cabo por acción de la irradiación electromagnética, es decir irradiación NIR y/o irradiación UV y/o luz visible, preferentemente luz en el intervalo de longitudes de onda de $\lambda = 200$ hasta 780 nm, de forma especialmente preferente de $\lambda = 200$ hasta 500 nm y, de forma muy especialmente preferente, de $\lambda = 250$ hasta 430 nm. Como fuentes de irradiación sirven, por ejemplo, las lámparas de vapor de mercurio de alta presión en caso dado dopadas, los rayos láser, las lámparas pulsantes (destellos de luz), las lámparas de halógeno o los irradiadores excímeros. La dosis de irradiación suficiente usualmente para la reticulación en el endurecimiento por medio de los UV se encuentra en el intervalo comprendido entre 80 y 3.000 mJ/cm².

Evidentemente, pueden emplearse, también, varias fuentes de irradiación para el endurecimiento, por ejemplo entre dos y cuatro.

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

La irradiación puede llevarse a cabo en caso dado también bajo una atmósfera con una presión de hidrógeno reducida o con exclusión del oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados, de manera preferente, el nitrógeno, los gases nobles, el dióxido de carbono, o gases de combustión. De igual modo puede llevarse a cabo la irradiación cubriéndose la masa de recubrimiento con medios transparentes. Los medios transparentes son, por ejemplo, láminas de material sintético, vidrio o líquidos, por ejemplo agua. Es especialmente preferente una irradiación en una forma como la que ha sido descrita en la publicación DE-A1 199 57 900.

Evidentemente puede llevarse a cabo el endurecimiento por irradiación también con una energía de irradiación, irradiada con mayor intensidad que la energía de irradiación E irradiada dada en g) por medio del proceso de endurecimiento que ha sido allí considerado, por ejemplo con hasta un 200% inclusive de E, preferentemente con hasta un 150% inclusive, de forma especialmente preferente con hasta un 130% inclusive y, de forma muy especialmente preferente, con hasta un 120% inclusive de E. Con esta finalidad, pueden modificarse de manera correspondiente las

variables de la exposición a la luz, por ejemplo el tiempo de residencia en la instalación, por ejemplo mediante la ralentización de la velocidad de la banda o se aumenta el número de pasadas a través de la instalación. Sin embargo esto conlleva un bloqueo eventual innecesario de la instalación de irradiación.

Otro objeto de la presente invención consiste en un método comercial, en el cual se llevan a cabo las etapas precedentemente indicadas con inclusión de la etapa g), independientemente de la etapa h). Esto puede significar, por ejemplo, que un usuario, que quiera llevar a cabo un endurecimiento por irradiación (etapa h)), sea servido por un suministrador con informaciones sobre el tipo y la forma de la realización óptima o bien de los requisitos mínimos para el endurecimiento por irradiación, determinados por medio de las etapas hasta con inclusión de g). Esto puede abarcar, por ejemplo, T_i , SD_r o, alternativamente, preparaciones de pigmento para conseguir la impresión de color deseada.

Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, proporcionándose al usuario un programa con un banco de datos adjunto en el que estén recogidos los datos básicos ($K(\lambda)$, $S(\lambda)$) de los pigmentos corrientes usuales en el comercio, o poniéndose a disposición del usuario el programa, por ejemplo, a través de Internet o a través de la World Wide Web, de manera pública o en un sitio protegido por medio de una palabra clave, o verificándose el suministro de las informaciones necesarias para el endurecimiento por irradiación por vía telefónica, mediante documento escrito o por vía oral por parte del suministrador al usuario, tras consulta, por ejemplo para una composición de pigmentación deseada o para conseguir una determinada impresión de color.

Esto puede abarcar, además, el hecho de poner a disposición del usuario un programa para que el suministrador proporcione ulteriormente, en caso dado cuando se realice una consulta, los datos básicos actualizados para los pigmentos ($K(\lambda)$ y $S(\lambda)$ de la etapa b) y c)) y/o los valores de reflexión de sustratos (de la etapa d)). Una actualización de este tipo o un acceso a un banco de datos con los datos básicos puede llevarse a cabo a su vez por vía Update, Internet o Word Wide Web.

Otro objeto de la presente invención consiste en un dispositivo para la realización de un endurecimiento por irradiación, que comprende al menos una unidad de exposición a la luz y, al menos, una unidad de cálculo así como, en caso dado, al menos una unidad de medición, determinándose con ayuda de la unidad de cálculo las informaciones para llevar a cabo el endurecimiento por irradiación según las etapas precedentemente descritas con inclusión de hasta g) y llevándose a cabo con estas informaciones, determinadas de este modo, el endurecimiento por irradiación con ayuda de la unidad de exposición a la luz.

El flujo de informaciones entre la unidad de cálculo y la unidad de exposición a la luz puede llevarse a cabo en este caso directamente, es decir mediante la activación de la unidad de exposición a la luz por medio de la unidad de cálculo, o indirectamente, es decir mediante el servicio manual de la unidad de exposición a la luz tomándose como base los valores determinados por la unidad de cálculo.

En una forma preferente de realización, la unidad de cálculo actúa sobre la unidad de exposición a la luz y regula en la misma el tiempo de residencia de los objetos que deben ser endurecidos en la unidad de exposición a la luz, por ejemplo mediante una adaptación de la velocidad de la banda, para diversas composiciones del pigmento, con las cuales estén recubiertos los objetos. Con esta finalidad, se depositan los valores totales de K y los valores totales de S ($K_t(\lambda)$ y $S_t(\lambda)$ de la etapa e)) para diversas composiciones de pigmentos para la unidad de cálculo y se adapta el tiempo de residencia de los objetos por parte de la unidad de cálculo en la instalación de exposición a la luz de acuerdo con la composición del pigmento.

En la unidad de medición, por ejemplo en un espectrómetro OVNIS, se llevan a cabo las correspondientes etapas b) y d). La unidad de medición es independiente, de manera preferente, de la unidad de exposición a la luz y tampoco actúa directamente sobre la misma.

Otro objeto de la presente invención consiste en el empleo de un dispositivo de este tipo en un endurecimiento por irradiación.

Los ejemplos siguientes explicarán las propiedades de la invención pero sin limitarla en modo alguno.

Ejemplos

Como “partes” o como “%” se entenderá en esta descripción, cuando no se diga otra cosa, “partes en peso” o “% en peso”.

Etapas b)

Se dispersó el pigmento amarillo Paliogen® L2140 de la firma BASF AG en un agente aglutinante en dispersión constituido por 80 partes de Laromer® LR 8863 de la firma BASF AG y 20 partes de Laromer® LR 9013 de la firma BASF AG (2h Skandex) y se elaboró mediante alargamiento con Laromer® LR 9007 de la firma BASF AG y adición de los fotoiniciadores Lucirin® TPO de la firma BASF AG (1% con relación al conjunto del barniz pigmentado) y Darocure® 1173 de la firma Ciba Spezialitätenchemie (2% con relación al conjunto del barniz pigmentado) para dar barnices endurecibles por medio de los UV con concentraciones en pigmento de un 1%, de un 5% y de un 10%.

ES 2 299 041 T3

Estos barnices se aplicaron con rasquetas espirales (espesor nominal de la capa 50 μm) respectivamente sobre una chapa de aluminio recubierta de negro o bien pulida con una capa de fondo de adherencia transparente (Primer 3034/8: 70 partes de Acronal® S 716 de la firma BASF AG, 30 partes de Laromer® LR 8949 de la firma BASF AG, 1 parte de Irgacure® 184 de la firma Ciba Spezialitätenchemie (al 50% en butilglicol), 0,5% de Acrysol® RM 8 W de la firma Rohm & Haas (10% en agua), a título de diversos fondos (chapa de contraste - fabricante: firma Müller & Bauer GmbH&Co. 72555 Metzingen; chapa de aluminio - fabricante: firma Meier & Co., 58103 Hagen).

El endurecimiento se llevó a cabo con una instalación para el endurecimiento por medio de los UV de la firma IST (tipo: U-300-M-2-TR) respectivamente con un irradiador de mercurio a media presión CK("Hg") y con un irradiador CK1 ("Ga") con 2 pasadas con una velocidad de la banda de 5 m/minuto. La potencia de la irradiación del irradiador, integrada a través de los UV-A, UV-B, UV-C y UV-V, fue para CK de aproximadamente 255 W/cm² y para CK1 aproximadamente de 275 W/cm². Los valores correspondientes de la dosis en una pasada con una velocidad de la banda de 5 m/minuto son para CK aproximadamente de 1.600 J/cm² y para CK1 aproximadamente de 1.700 J/cm².

Los espesores de capa, determinados con un dispositivo para medir el espesor de capa QuaNix 1500 de la firma Automation Dr.Nix GmbH Colonia, sobre ambos fondos, fueron de 30 μm .

La reflexión espectral de los recubrimientos sobre el fondo de aluminio pulido (a) o bien sobre el fondo negro (b) se midió con un espectrómetro UV/VIS/NIR CARY5 (firma Varian) con empleo de una esfera de integración con la geometría de medición 8°/difuso y con inclusión del brillo en el intervalo espectral comprendido entre 200 y 1.000 nm con una distancia con respecto al punto de medición de 5 nm (figura 1).

Etapa d)

La reflexión espectral del fondo de aluminio procedente de b), dotado con una capa de fondo de adherencia, se midió en diversos puntos de las tres preparaciones de referencia. El fondo negro fue medido únicamente en una chapa negra no recubierta, una vez que se había encontrado que la desviación de los valores de reflexión era despreciable para diversas de las chapas negras empleadas. Las mediciones se llevaron a cabo como en b) con un espectrómetro UV/VIS/NIR CARY5 (firma Varian) con empleo de una esfera de integración con la geometría de medición 8°/difuso y con inclusión del brillo en el intervalo espectral comprendido entre 200 y 1.000 nm o bien comprendido entre 200 y 800 nm con una distancia con respecto al punto de medición de 5 nm (figura 2).

Etapa c)

Se midieron los espectros de reflexión para cada concentración de pigmento procedente de b) sobre diversos fondos, así como se sometieron a una corrección matemática de Saunderson a los espectros de reflexión de los dos fondos procedentes de d) con valores para los coeficientes de reflexión externos e internos de $r_0 = 0,04$ y $r_2 = 0,6$ (figuras 3 y 4).

Respectivamente dos espectros de reflexión para cada concentración de pigmento sobre fondo de aluminio pulido o bien sobre fondo negro, contienen la información sobre la dispersión y sobre la absorción de los pigmentos contenidos y se utilizan para el cálculo de $K(\lambda)$ y de $S(\lambda)$.

A partir de los espectros de reflexión, sometidos a la corrección de Saunderson, y de los fondos correspondientes, dotados con la capa de fondo de adherencia (figura 4) se calcularon para cada concentración de pigmento, de acuerdo con el formalismo de la KMT, los espectros de $K(\lambda)$ y los espectros de $S(\lambda)$ específicos de la concentración (figuras 5 y 6). Para cada longitud de onda se calculan

$$S = [1/(b \cdot SD \cdot C)] \cdot \text{Arcoth} [(1 - a \cdot (\rho_w^* + \rho_{0w}^*) + \rho_w^* \cdot \rho_{0w}^*)/(b \cdot (\rho_w^* - \rho_{0w}^*))],$$

unidad: $(\mu\text{m} \cdot \%)^{-1}$

y

$$K = S \cdot (a - 1),$$

unidad: $(\mu\text{m} \cdot \%)^{-1}$

con

$$b = \sqrt{a^2 - 1}$$

$$a = [(1 + \rho_w^* \cdot \rho_{0w}^*) \cdot (\rho_s^* - \rho_{0s}^*) + (1 + \rho_s^* \cdot \rho_{0s}^*) \cdot (\rho_{0w}^* - \rho_w^*)]/[2 \cdot (\rho_s^* \cdot \rho_{0w}^* - \rho_w^* \cdot \rho_{0s}^*)]$$

ES 2 299 041 T3

En este caso significan

ρ_w^* grado de reflexión en función de la longitud de onda del recubrimiento sobre fondo con mayor reflexión

ρ_s^* grado de reflexión en función de la longitud de onda del recubrimiento sobre el fondo con menor reflexión

ρ_{0w}^* grado de reflexión en función de la longitud de onda del fondo de mayor reflexión

ρ_{0s}^* grado de reflexión en función de la longitud de onda del fondo de menor reflexión

SD espesor del recubrimiento en μm

C concentración del pigmento en el recubrimiento en % en peso.

El índice * indica que los grados de reflexión marcados con el mismo han sido sometidos a una corrección de Saunderson:

$$\rho^* = (\rho - r_0) / [1 - r_0 - r_2 \cdot (1 - \rho)]$$

En este caso, significan

ρ^* uno de los grados de reflexión precedentemente especificados

ρ el grado de reflexión correspondiente antes de llevarse a cabo la corrección de Saunderson

r_0 el coeficiente de reflexión externo

r_2 el coeficiente de reflexión interno.

En las figuras 5 y 6 puede verse, que en el caso de una longitud de onda situada por debajo de aproximadamente 520 nm, es preponderante la absorción mientras que, por el contrario, en el intervalo con una longitud de onda mayor situada por encima de 520 nm es preponderante la dispersión, lo cual es responsable también de la impresión de color amarilla del pigmento.

Aún cuando los espectros encontrados de $K(\lambda)$ y de $S(\lambda)$ son válidos para el mismo pigmento Paliogen® L2140 de la firma BASF AG y están normalizados a la concentración del pigmento y, por lo tanto, deberían ser iguales según la teoría, se encuentran diferencias dependientes de la concentración, que son provocadas en los espectros de reflexión, por ejemplo por medio de una dispersión variable del pigmento en los recubrimientos y/o por medio de efectos experimentales de magnitud variable tales como por ejemplo ruidos de centelleo o espesores de irregulares de la capa. Por lo tanto tiene que llevarse a cabo una elección adecuada de los valores que deben ser empleados según el procedimiento.

Por regla general se tomarán como base para el cálculo ulterior aquellos espectros que presenten una relación favorable entre señal-ruido, preferentemente aquellos espectros para el cálculo de $K(\lambda)$, que presenten una relación favorable entre señal-ruido en el intervalo de las longitudes de onda, que sea relevante para la absorción y para el cálculo de $S(\lambda)$, aquellos que presenten una relación favorable entre señal-ruido en el intervalo de las longitudes de onda, que sea relevante para la dispersión.

En este caso se tomaron como base en el cálculo ulterior los valores para la pigmentación al 1%, como espectro de $K(\lambda)$, puesto que en el intervalo de absorción del pigmento (aproximadamente < 520 nm) únicamente este nivel de pigmentación conduce a una diferencia experimental significativa entre los datos de reflexión sobre los dos fondos diferentes. La menor fiabilidad de los resultados para $K(\lambda)$, obtenidos por cálculo matemático a partir de una pigmentación al 5% y al 10%, puede reconocerse en el ruido de centelleo de los valores $K(\lambda)$ en el intervalo de absorción (figura 5).

Por consideraciones análogas se elegirán los valores de pigmentación al 10% como espectro de $S(\lambda)$.

Estos espectros seleccionados de $K(\lambda)$ y de $S(\lambda)$ se nivelaron por medio de un cálculo continuo del valor medio sobre 5 valores, sin embargo, no es obligatoria, de conformidad con la invención, una nivelación de este tipo.

Etapas e)

Se determinó para la tonalidad de color RAL1007 "amarillo narciso -Narzissengelb-" por medio de un programa de ordenador formulado usual en el comercio, una pigmentación a un nivel total de pigmentación del 10% en una capa de barniz con un espesor de 30 μm sobre el fondo blanco. Como pigmentos se emplearon los siguientes productos comerciales de la firma BASF AG:

ES 2 299 041 T3

Pigmento	Cantidad empleada [% _{peso}]
Paliotol® L 0962 HD	55,4 %
Paliotol® L 2140 HD	12,4%
Sicotan® L 1912	32,2%

Se determinaron los espectros de $K(\lambda)$ y de $S(\lambda)$ para los tres pigmentos según la etapa c). Mediante la adición ponderada según su proporción de los valores de $K(\lambda)$ y de $S(\lambda)$ de los pigmentos individuales se obtuvieron los espectros de $K_t(\lambda)$ y de $S_t(\lambda)$ (figura 7), es decir en este caso $K_t(\lambda) = 55,4\% \cdot K(\lambda)_{L0962HD} + 12,4\% \cdot K(\lambda)_{L2140HD} + 32,2\% \cdot K(\lambda)_{L1912}$ y correspondientemente para $S_t(\lambda)$.

Etapa f)

Para reajustar la tonalidad de color RAL1007 “amarillo narciso -Narzissengelb-” se ha descrito en la etapa e) una posible pigmentación (receta 1). Otra posible composición de la pigmentación para el reajuste de RAL 1007 es la receta 2:

Pigmento	Receta 1	Receta 2
	Cantidad empleada [% _{peso}]	Cantidad empleada [% _{peso}]
Paliotol® L 0962 HD	55,4 %	
Paliotol® L 2140 HD	12,4 %	30,4 %
Sicotan® L 1912	32,2 %	
Paliotan® L 1145		69,1 %
Paliotol® L 0080		0,5 %

Mediante la adición ponderada, según la proporción, de los valores $K(\lambda)$ y $S(\lambda)$ de los pigmentos individuales y según una forma de proceder similar se obtuvieron los espectros de $K_t(\lambda)$ y de $S_t(\lambda)$ para la receta 2 (figura 8).

Había que explicar cual de las dos recetas debería ser preferente para el endurecimiento en profundidad en una instalación de endurecimiento por medio de UV de la firma IST (tipo: U-300-M-2-TR) respectivamente con un irradiador CK (“Hg”) y con un irradiador CK1 (“Ga”) con una potencia de irradiación prácticamente idéntica (véase más arriba) en lo que se refiere al endurecimiento en profundidad.

Para ambas recetas se calculó, según la KMT y tras aplicación de la corrección de Saunderson, la transmisión espectral (figura 9).

La figura 9 describe que para la receta 1 con $\lambda = 370$ nm, aproximadamente el 1,2% de la energía luminosa originalmente irradiada atraviesa el conjunto de la capa pigmentada y llega hasta la capa límite comprendida entre la capa pigmentada y el fondo.

Para la distribución espectral de la intensidad de ambas lámparas se utilizaron los datos de un fabricante de lámparas (firma Hönle UV Technology) (figura 10). De acuerdo con el empleo real respectivamente de un irradiador CK y de un irradiador CK1 se empleó la suma de las distribuciones del irradiador CK y del irradiador CK1 como distribución de la irradiación $B(\lambda)$ para los procesos considerados.

ES 2 299 041 T3

La transmisión integral T_i para la distribución espectral presente $B(\lambda)$ de la irradiación de la lámpara se calculó para ambas recetas a partir de los valores de transmisión de la receta correspondiente y de los datos espectrales de la distribución de la potencia de irradiación según la ecuación

$$T = \sum(t_\lambda \cdot b_\lambda) / \sum(b_\lambda);$$

la integración se llevó a cabo entre 280 nm y 430 nm. Fuera de este intervalo de longitudes de onda la potencia de la lámpara y la transmisión no contribuyen al endurecimiento en profundidad debido a la susceptibilidad a la activación despreciable del fotoiniciador.

Se obtienen las transmisiones integrales T_i de ambas recetas:

$$T_i(\text{receta 1}) = 0,44\%$$

$$T_i(\text{receta 2}) = 0,22\%$$

Esto significa que, en el caso de la receta 1, el 0,44% y en el caso de la receta 2, únicamente el 0,22% de la energía luminosa originalmente irradiada atraviesa la capa pigmentada hasta la capa límite.

Un recubrimiento con pigmentación según la receta 1 promete con el proceso de endurecimiento empleado así como debido a su mayor transmisión, es decir debido a su mayor permeabilidad, un endurecimiento en profundidad mejor que con una pigmentación según la receta 2.

Etapa g)

Se determinaron para la tonalidad de color RAL1007 "Narzissengelb", por medio del programa de ordenador formulado usual en el comercio, ya citado, otras seis pigmentaciones con un nivel total de pigmentación del 10% y con una capa de barniz con un espesor de 30 μm por encima de un fondo blanco. En este caso se emplearon para el cálculo los pigmentos anteriormente citados así como otros pigmentos usuales en el comercio.

Se prepararon recubrimientos con el conjunto de todas las 8 pigmentaciones diferentes, y se endurecieron según el proceso precedentemente citado. Las transmisiones integrales estaban comprendidas entre un 0,04% y un 0,44%.

Los recubrimientos se sometieron a un ensayo de rozamiento. En este ensayo se cortó el recubrimiento endurecido con la uña del dedo paralelamente con respecto al fondo y se sometió a un ensayo visual con respecto a las posibles lesiones, por ejemplo desgaste por rozamiento, descascarillados, grietas, ondulaciones o puntos de compresión en la superficie, que mostrasen una adherencia no suficiente sobre el fondo. En este caso las muestras con valores T_i de hasta un 0,23% presentan una adherencia insuficiente con el fondo; a partir de valores de T_i de un 0,41% se observa una mejora significativa de la adherencia hasta un nivel medio y a partir de un valor T_i del 0,44% la adherencia es muy buena. Este valor de T_i se fija por lo tanto como valor $T_{i,\text{crit}}$. Como consecuencia tendrá que elegirse cualquier modificación de la pigmentación (especie del pigmento, concentración del pigmento, espesor de la capa) para conseguir en el proceso considerado un recubrimiento con una buena adherencia con respecto al fondo, de tal manera que su valor T_i tome al menos un valor de un 0,44%.

Etapa f)

Primera posibilidad: Determinación sistemática del espectro de susceptibilidad a la activación a_λ de un fotoiniciador en una película de barniz

Podría determinarse el espectro de susceptibilidad a la activación de un fotoiniciador mediante la exposición a la luz de un fotoiniciador por ejemplo de uno de los precedentemente indicados, en una composición de agente aglutinante no pigmentada, por ejemplo la que se ha citado en la etapa b), con un determinado espesor de capa durante un tiempo determinado, que sin embargo tendría que ser de menor duración que la necesaria, según la experiencia, para el endurecimiento en profundidad, con una luz tan monocromática como fuera posible, por ejemplo procedente de un láser o de un monocromador ajustables en profundidad, en un intervalo conocido de longitudes de onda, por ejemplo en un intervalo de longitudes de onda que comprenda desde 5 hasta 50 nm, de manera preferente que comprenda desde 5 hasta 30, de manera especialmente preferente que comprenda desde 10 hasta 25 nm.

La masa de recubrimiento sometida a exposición a la luz y, por lo tanto, parcialmente endurecida o endurecida en profundidad se ensaya a continuación con respecto al grado de conversión de la reacción química de reticulación. Esto se lleva a cabo por ejemplo mediante la cuantificación de los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ que aún no se han transformado por medio de la espectroscopia de Raman.

A continuación se lleva a cabo el ensayo con un intervalo modificado de las longitudes de onda pero, por lo demás, con los mismos parámetros del ensayo, hasta que se detecte la susceptibilidad a la activación del fotoiniciador a través del intervalo de longitudes de onda en el espectro de absorción del fotoiniciador.

ES 2 299 041 T3

Los resultados de la determinación de la conversión química de la reacción de reticulación en función del intervalo considerado de longitudes de onda pueden emplearse como susceptibilidad a la activación a_λ del fotoiniciador para el cálculo de la activación A según la fórmula

$$A = \sum(t_\lambda \cdot b_\lambda \cdot a_\lambda) / (\sum(b_\lambda) \cdot \sum(a_\lambda))$$

Segunda posibilidad: Determinación empírica del espectro de susceptibilidad a la activación de un fotoiniciador en una película de barniz

Se ha encontrado que la transmisión integral de la receta 1 es mayor que la correspondiente a la de la receta 2 y, como era de esperar, se encontró para la receta 1 una mejor adherencia que para la receta 2.

El párrafo siguiente representa una consideración hipotética: si se encontrase hipotéticamente con valores idénticos de la transmisión integral y de las trayectorias espectrales de la transmisión (véase la figura 9), que la receta 2 mostrase la mejor adherencia, entonces podría suponerse que la receta 2 tendría, a pesar de su menor transmisión integral, una ventaja preponderante debido a su elevada transmisión espectral en el intervalo comprendido entre 300 nm y 350 nm. La potencia irradiada en este intervalo de longitudes de onda en la masa de recubrimiento es, tanto para las lámparas de tipo CK como también para las lámparas de tipo CK1, menor que la potencia en el intervalo de longitudes de onda > 350 nm, sin embargo se habría transformado de una manera más eficiente en la reticulación química de la masa de recubrimiento, de donde podría deducirse que en un caso hipotético de este tipo la susceptibilidad a la activación del fotoiniciador sería en el intervalo de las longitudes de onda comprendido entre 300 nm y 350 nm mayor que en el intervalo de longitudes más largas.

Tercera posibilidad: Determinación sistemática del espectro de susceptibilidad a la activación a_λ de un fotoiniciador fuera de una película de barniz

La susceptibilidad a la activación de un fotoiniciador puede determinarse también fuera de una película de barniz, por ejemplo en una solución. En este caso los valores determinados aquí se distinguen de los valores anteriormente indicados en que indican la susceptibilidad a la activación del fotoiniciador en sí misma, por ejemplo por medio de un rendimiento cuántico, sin embargo no indican su capacidad de iniciar por medio de radicales una polimerización en una masa de recubrimiento.

Con esta finalidad, podría disolverse el fotoiniciador deseado en un disolvente adecuado y someterse a irradiación con luz tan monocromática como sea posible, por ejemplo procedente de un láser que pueda ser afinado, en un intervalo conocido de longitudes de onda, por ejemplo en un intervalo de longitudes de onda que abarque desde 5 hasta 50 nm, de manera preferente que abarque desde 5 hasta 30, de manera especialmente preferente que abarque desde 10 hasta 25 nm.

Los radicales, generados por esta exposición a la luz pueden medirse, por ejemplo, de manera no invasiva, por ejemplo por medio de una sonda ESR o pueden ser captados de manera invasiva, por ejemplo por medio de un colorante que pueda ser captado por vía de radicales, tal como por ejemplo el trifenilmetano, la difenilpicrilhidrazina, el nitrosobenceno, el 2-metil-2-nitroso-propano o la benzaldehído-terc.-butilnitrona. Los productos captados con los captadores de radicales pueden ser, por ejemplo, titulados a continuación o pueden determinarse por vía fotométrica.

Por lo tanto, puede determinarse por esta vía la cantidad de los radicales generados a partir del fotoiniciador en función de las longitudes de onda. Este valor debe multiplicarse por un factor de efectividad, que se encuentra comprendido por regla general entre 0,3 y 1,0, de manera preferente está comprendido entre 0,4 y 0,95, de manera especialmente preferente está comprendido entre 0,5 y 0,9, para indicar las reacciones por radicales en la masa de recubrimiento iniciadas efectivamente por parte del fotoiniciador.

Lista de figuras

Figura 1: reflexión espectral de recubrimientos con una concentración de pigmento variable sobre fondo de aluminio (a) o bien sobre fondo negro (b) en el intervalo espectral comprendido entre 200 y 1.000 nm.

Figura 2: reflexión espectral de los fondos en el intervalo espectral comprendido entre 200 y 1.000 nm o bien comprendido entre 200 y 800 nm.

Figura 3: espectros de reflexión sometidos a la corrección de Saunderson de las concentraciones de pigmento procedentes de b).

Figura 4: espectros de reflexión sometidos a la corrección de Saunderson de los fondos.

Figura 5: espectros de absorción (K) específicos de la concentración calculados por medio de KMT de las concentraciones de pigmento a partir de b) [$(\mu\text{m}\cdot\%)^{-1}$].

ES 2 299 041 T3

Figura 6: espectros de dispersión (S) específicos de la concentración calculados por medio de KMT de las concentraciones de pigmento a partir de b) $[(\mu\text{m}\cdot\%)^{-1}]$.

Figura 7: espectros de la absorción total (K_t) y espectros de la dispersión total (S_t) para la composición de pigmento “Narzissengelb” según la receta 1 $[(\mu\text{m}\cdot\%)^{-1}]$.

Figura 8: espectros de la absorción total (K_t) y espectros de la dispersión total (S_t) para la composición de pigmento “Narzissengelb” según la receta 2 $[(\mu\text{m}\cdot\%)^{-1}]$.

Figura 9: transmisión espectral para las recetas 1 y 2

Figura 10: espectros de emisión típicos de los tipos de lámpara empleados en las instalaciones de exposición a la luz utilizadas, normalizados respectivamente a una intensidad total de 1 en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 280 y 430 nm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la determinación de las condiciones para el endurecimiento por irradiación de masas de recubrimiento pigmentadas, que pueden ser endurecidas por irradiación, que contienen, al menos, un pigmento P, al menos un agente aglutinante B y, al menos, un fotoiniciador I, sobre un sustrato, que comprende las etapas

- a) preestablecer una composición de pigmento o, en caso dado, determinar la composición del pigmento necesaria para alcanzar la impresión de color deseada,
- b) la medida de los espectros de reflexión de los pigmentos P contenidos en la composición de pigmento, en función de su concentración, de su composición y/o de su espesor de capa,
- c) la determinación de la absorción $K(\lambda)$ específica de la concentración y de los espectros de dispersión $S(\lambda)$ de los pigmentos individuales a partir del espectro de reflexión medido en b) en el intervalo de longitud de onda λ deseado,
- d) la medida de la reflexión del sustrato en el intervalo espectral deseado,
- e) la determinación de los valores para la absorción total $K_t(\lambda)$ y de la dispersión total $S_t(\lambda)$ de la masa de recubrimiento sobre el sustrato a partir de los valores procedentes de c) y de d) para la composición de pigmento deseada,
- f) la determinación de la transmisión integral T_i para la composición de pigmento en el intervalo de longitud de onda deseado y
- g) la determinación de las variables, que sean necesarias para el endurecimiento por irradiación, a base de la transmisión integral T_i determinada en f).

2. Procedimiento para el endurecimiento por irradiación de masas de recubrimiento pigmentadas, que pueden ser endurecidas por irradiación, que contienen, al menos, un pigmento P, al menos un agente aglutinante B y, al menos, un fotoiniciador I, sobre un sustrato, que comprende las etapas a) hasta g) según la reivindicación 1 y, de manera adicional,

- h) la realización del endurecimiento por irradiación del recubrimiento a base de las variables determinadas en g).

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo el endurecimiento por irradiación según la etapa h) con hasta un 200% inclusive de la dosis de irradiación calculada en g).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la determinación de los espectros de absorción $K(\lambda)$ y de los espectros de dispersión $S(\lambda)$ específicos de la concentración, se lleva a cabo según la teoría de Kubelka-Munk.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la determinación de los espectros de absorción $K(\lambda)$ y de los espectros de dispersión $S(\lambda)$ específicos de la concentración, se lleva a cabo según la teoría de cuatro canales o la teoría de canales múltiples.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los espectros medidos en la etapa b) y/o d) se someten a una corrección de Saunderson.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se determina, además, una transmisión integral T_i y una transmisión integral crítica $T_{i,crit}$, que debe presentar al menos el recubrimiento, con el fin de que se alcance el endurecimiento en profundidad deseado a través de toda la capa pigmentada hasta el sustrato, y en el caso en que $T_i < T_{i,crit}$ bien se elige una nueva composición del pigmento en la etapa a) y se recorren de nuevo las etapas siguientes, hasta que se cumpla la condición $T_i \geq T_{i,crit}$ o se elige un espesor de capa reducido SD_r , con el que se cumpla que $T_i \geq T_{i,crit}$, se endurece por irradiación según la etapa h) y a continuación se aplica masa de recubrimiento con el espesor de capa reducido y se endurece por irradiación hasta que se alcance, al menos, el espesor de capa SD .

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se tiene en consideración la susceptibilidad a la activación del fotoiniciador empleado.

9. Dispositivo para la realización de un endurecimiento por irradiación según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende, al menos, una unidad de exposición a la luz y, al menos, una unidad de cálculo así como, en caso dado, al menos una unidad de medición, determinándose con ayuda de la unidad de cálculo las informaciones relativas a la realización del endurecimiento por irradiación según las etapas con inclusión de g) según una de las reivindicaciones 1 a 7 y con estas informaciones, determinadas de este modo, se lleva a cabo el endurecimiento por irradiación con ayuda de la unidad de exposición a la luz.

10. Empleo de un dispositivo según la reivindicación 9 en el endurecimiento por irradiación.

Figura 1

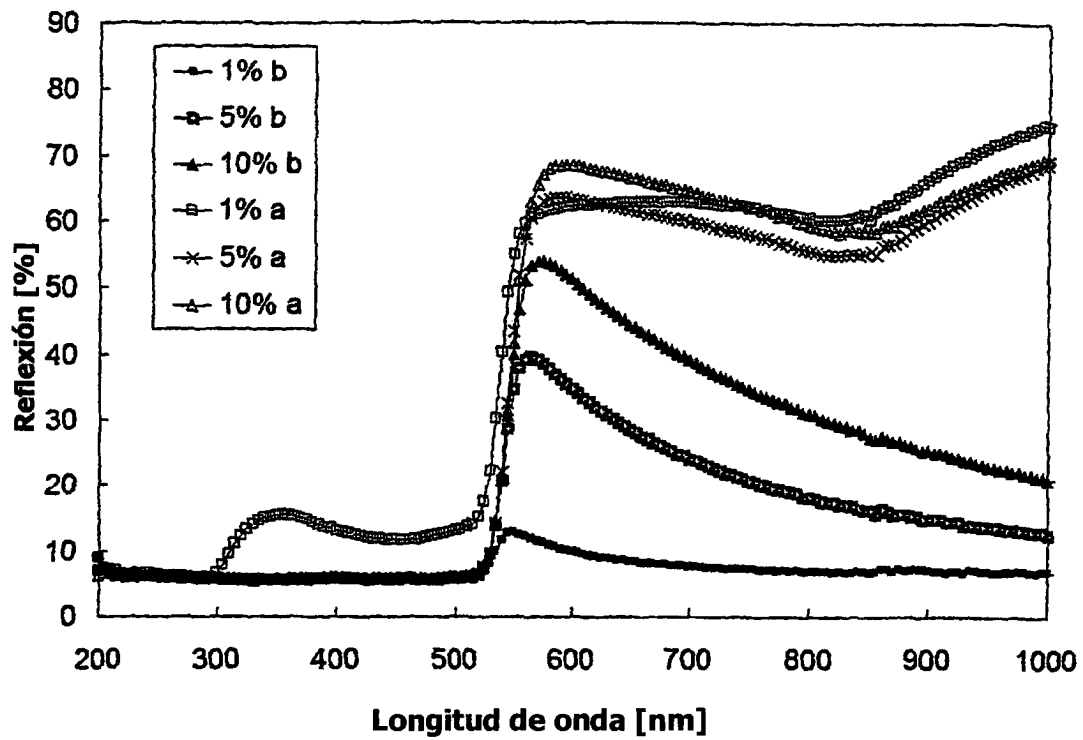


Figura 2

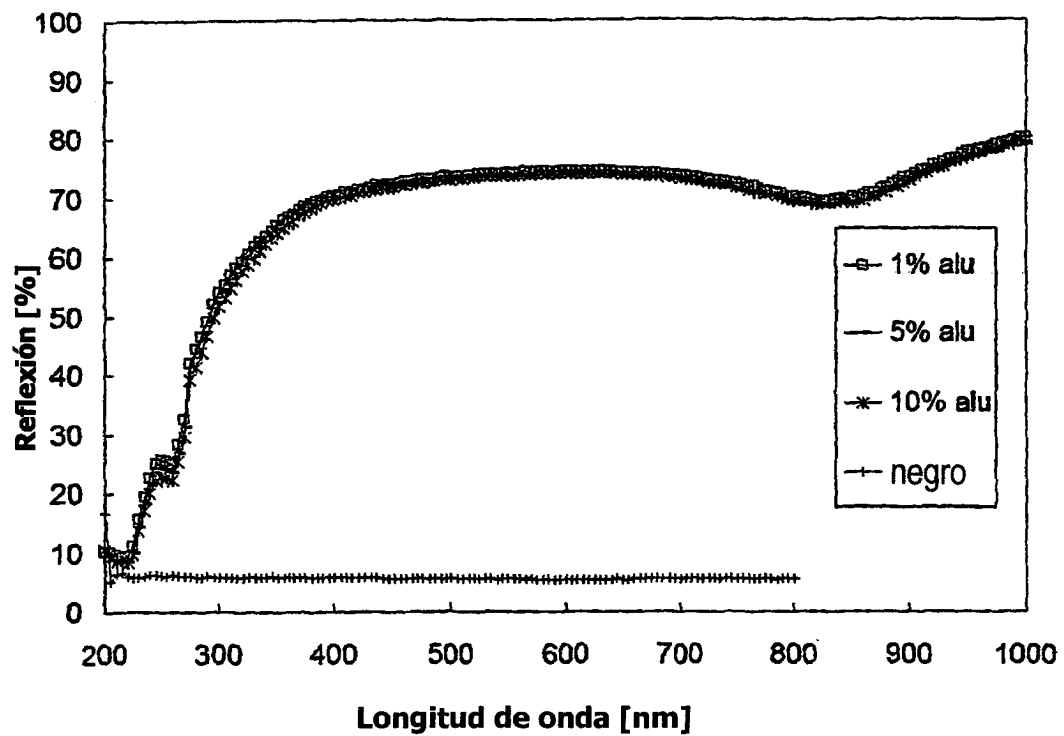


Figura 3

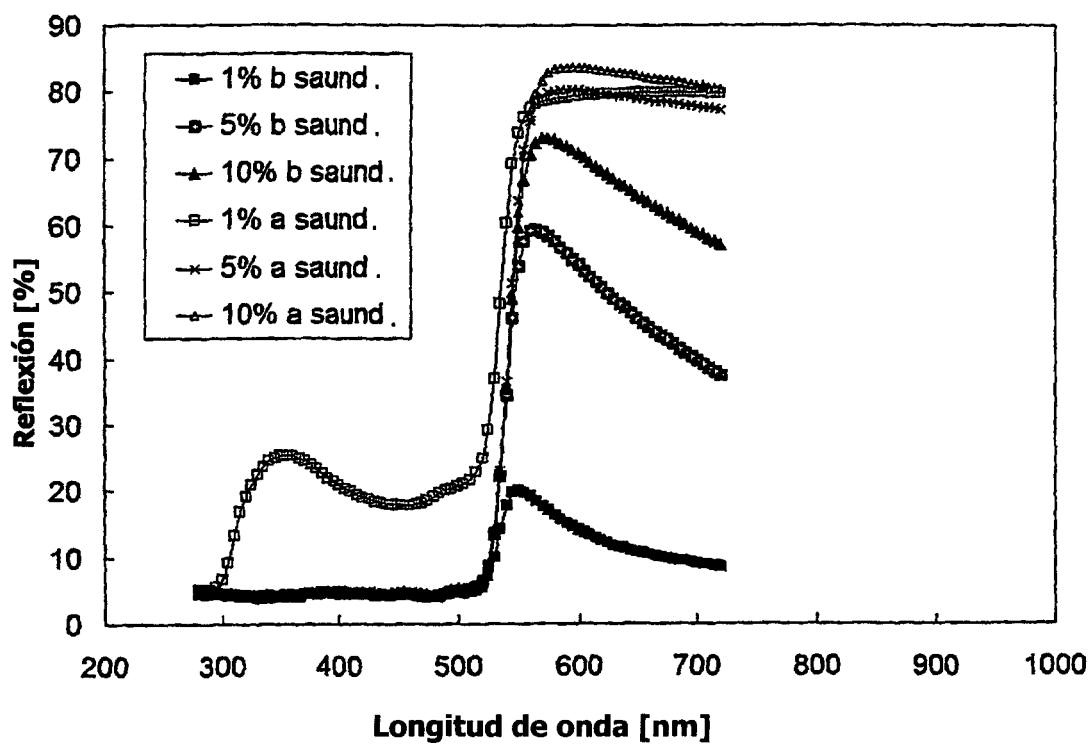


Figura 4

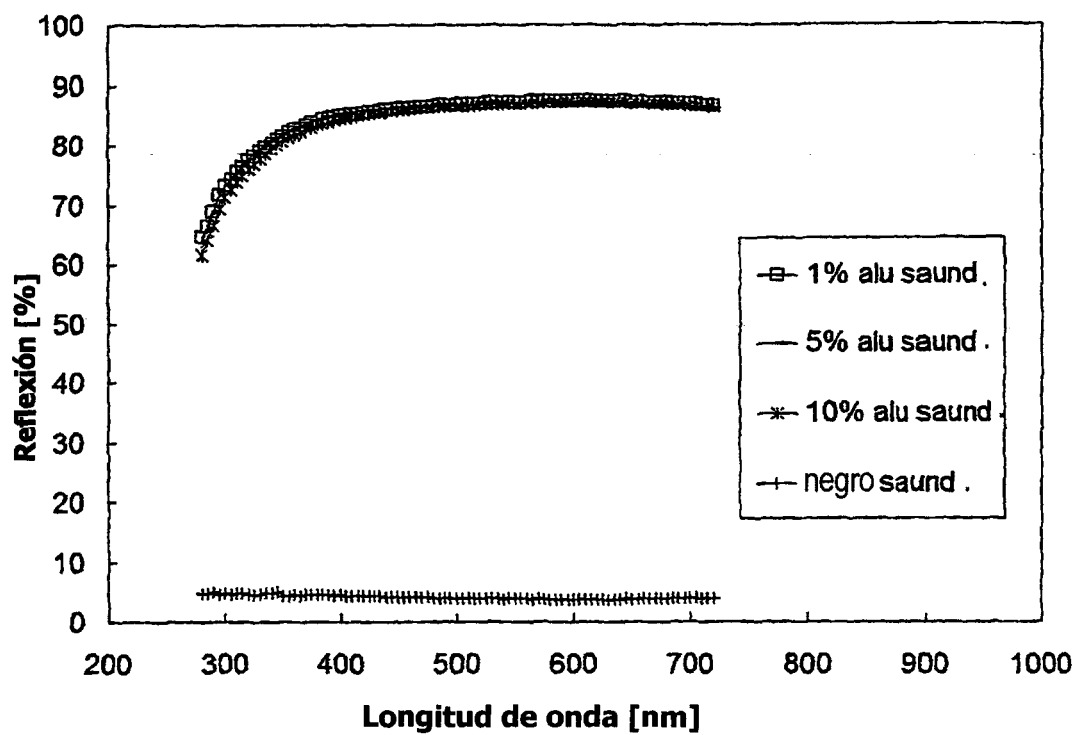


Figura 5

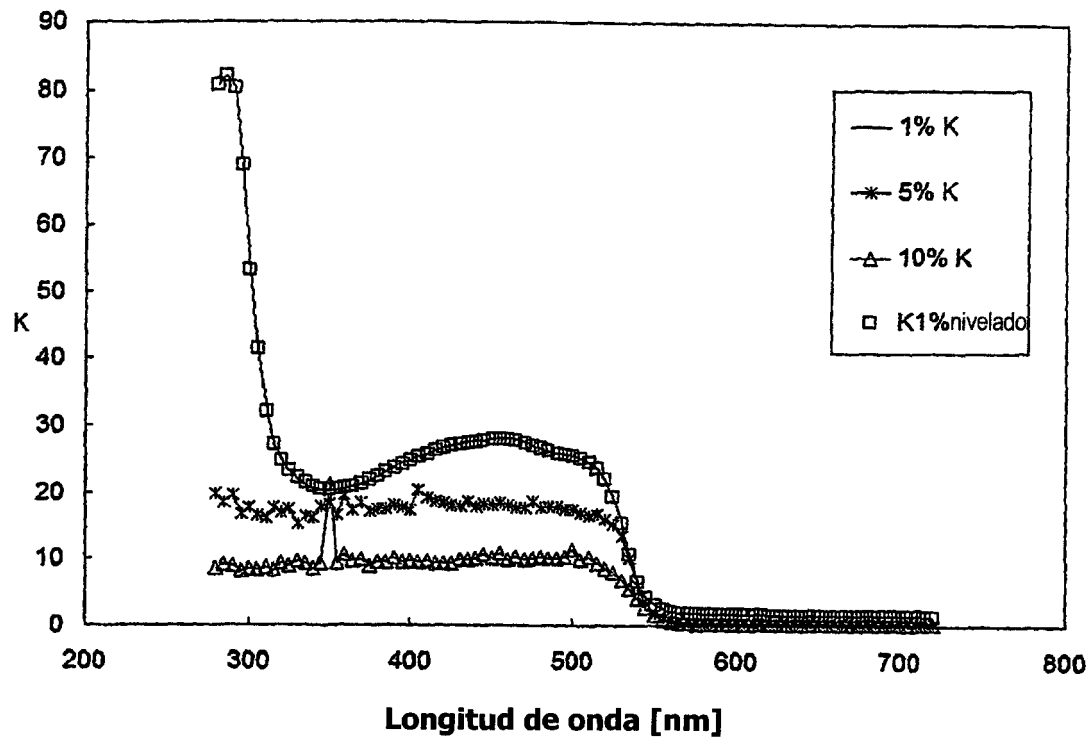


Figura 6

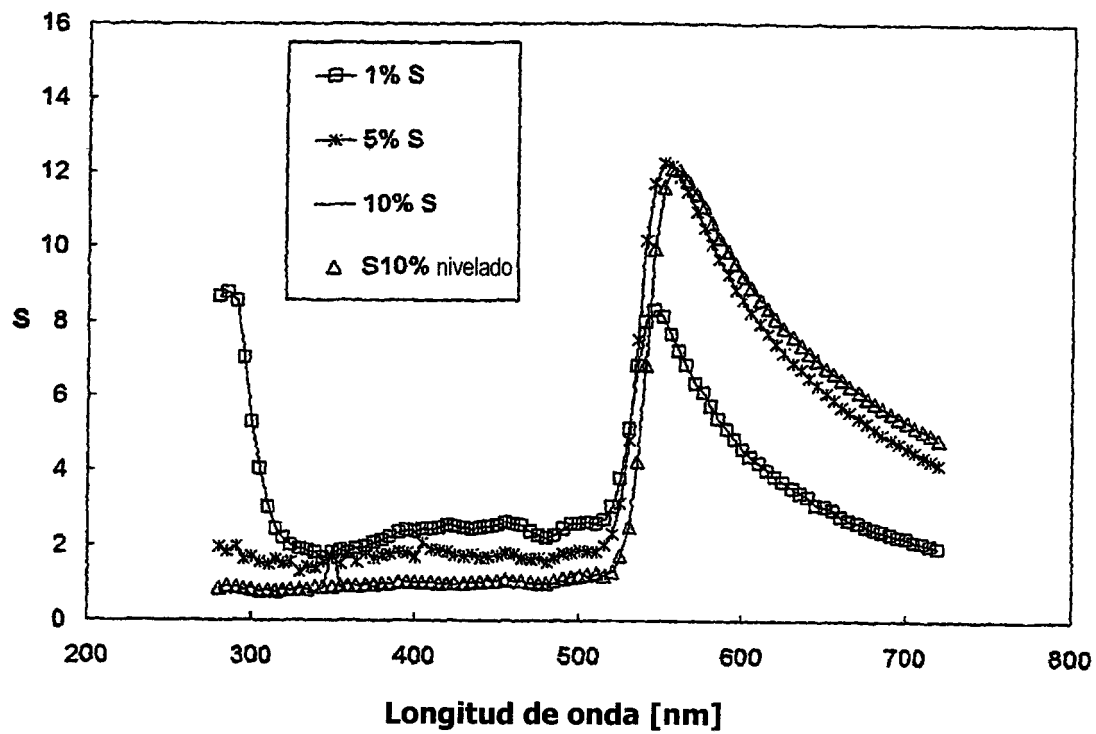


Figura 7

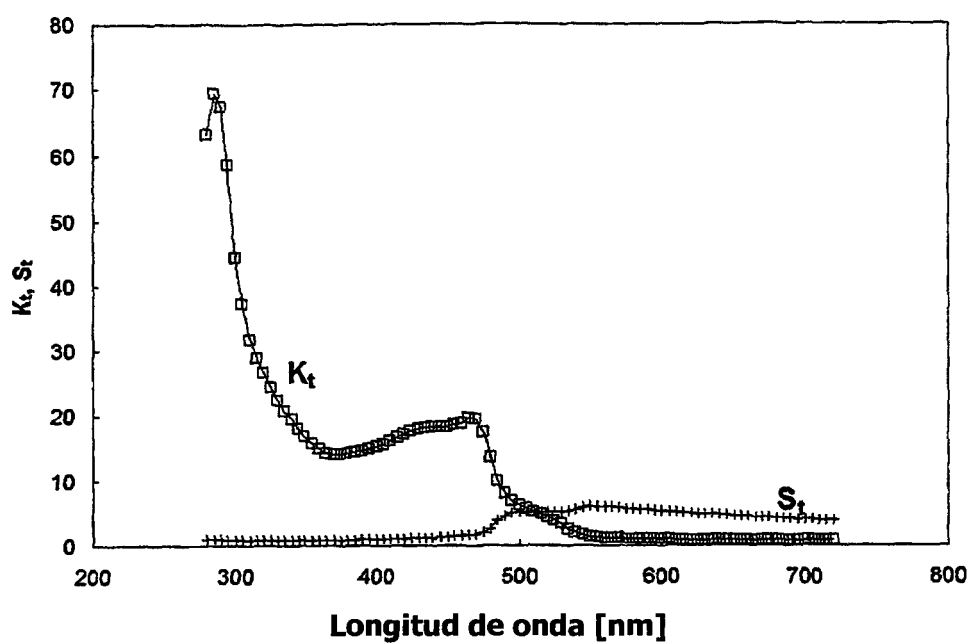


Figura 8

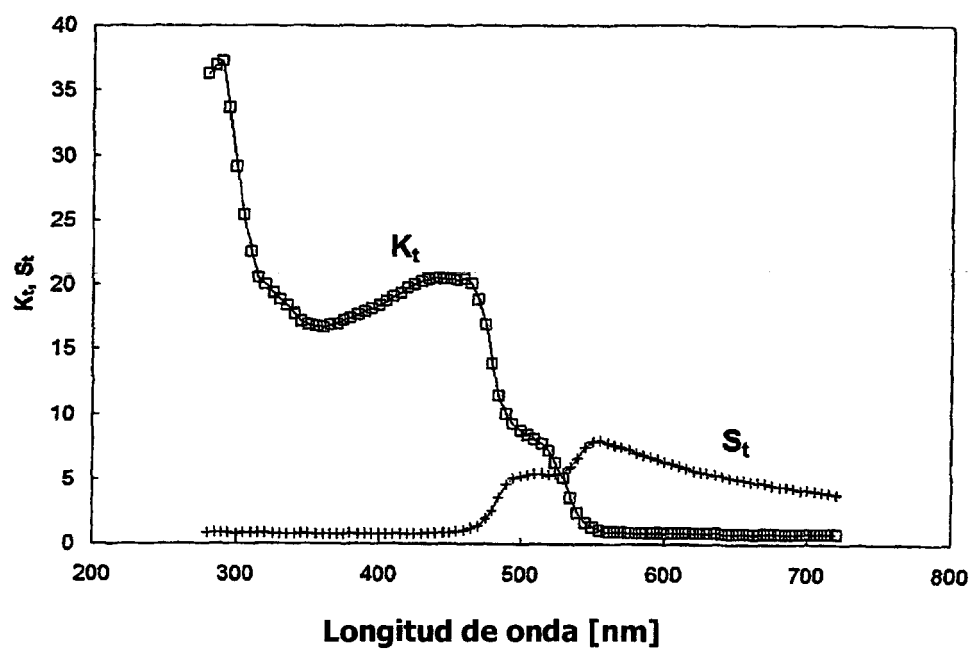


Figura 9

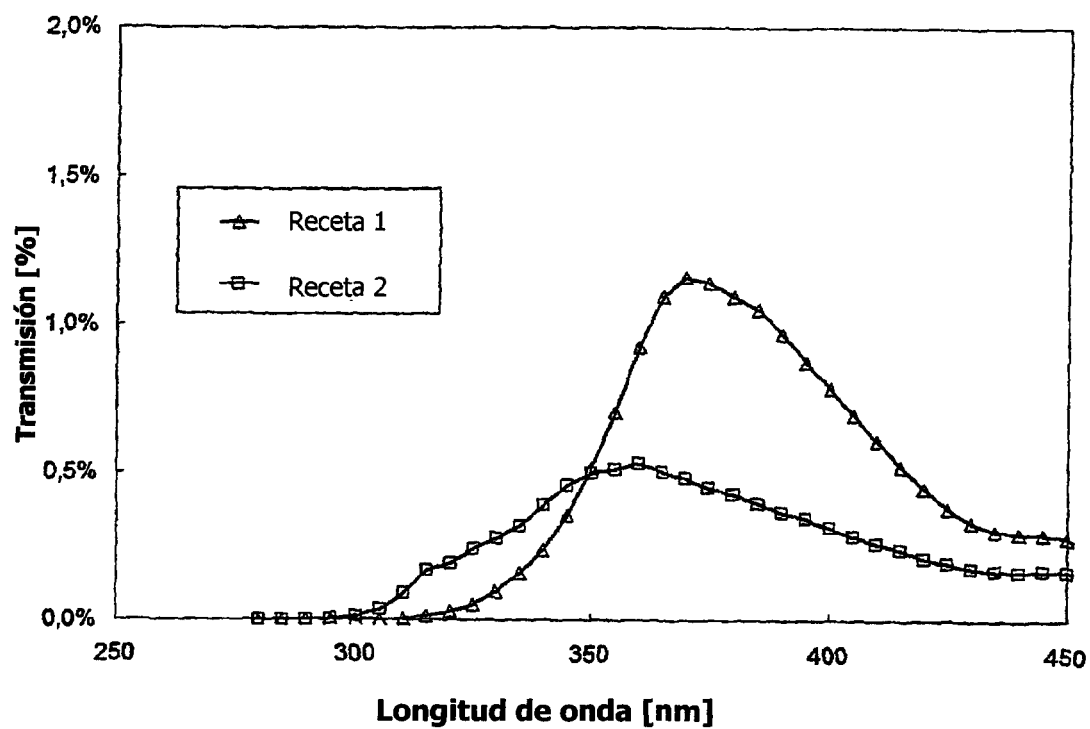


Figura 10

