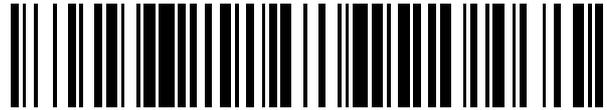


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 380**

51 Int. Cl.:

G01N 21/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2004 E 04804199 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 1706723**

54 Título: **Sensor de reflexión difusa multiangular de flujo orientado de alta precisión**

30 Prioridad:

22.12.2003 DE 10361058

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

11.02.2014

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)
GLASURITSTRASSE 1
48165 MÜNSTER, DE**

72 Inventor/es:

**WAGNER, BEATE;
ETTMÜLLER, JÜRGEN;
SCHÄFER, MICHAEL;
LOHMANN, JÜRGEN;
BERG, JAN y
DAISS, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 442 380 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

Sensor de reflexión difusa multiangular de flujo orientado de alta precisión

5 La invención se refiere a una célula de flujo tridimensional para alinear partículas no isométricas en una muestra líquida en dos ejes, a un procedimiento para alinear partículas no isométricas en una muestra líquida, a la utilización de una célula de flujo tridimensional para alinear partículas no isométricas en una muestra líquida en dos ejes, a un sensor de reflexión difusa constituido por una unidad óptica, por una unidad de análisis de muestras y por una unidad de control de sistema, así como a un procedimiento para medir la reflexión difusa de una muestra líquida que contiene partículas no isométricas y a la utilización de un sensor de reflexión difusa para medir la reflexión difusa en una muestra líquida que contiene partículas no isométricas, preferentemente en una muestra líquida en forma de preparación líquida de pigmentos que contiene partículas no isométricas, en diferentes etapas de procedimiento durante la producción, el tratamiento ulterior y la aplicación de la muestra, preferentemente de la preparación líquida de pigmentos.

10 La determinación de la reflexión difusa de preparaciones difusoras, por ejemplo en muestras líquidas que contienen partículas (dispersiones) es una importante prueba de calidad. Según el estado actual de la técnica, la determinación de la reflexión difusa se lleva a cabo con colorímetros monoangulares y multiangulares, después de haber formado una superficie sólida a partir de estas preparaciones.

15 Típicamente las preparaciones líquidas de pigmentos son muestras líquidas que contienen partículas. En la producción de preparaciones líquidas de pigmentos, como mezclas de lacas o esmaltes, pastas de pigmento, mezclas graduadas con blanco (*Weißabmischungen*) u otras mezclas de colores, es esencial que el color y el poder cubriente de las mezclas sean reproducibles. Esta reproducibilidad se garantiza mediante un control regular del producto durante la producción de las preparaciones de pigmentos líquidas, bien visualmente o bien mediante métodos espectroscópicos. Según el estado actual de la técnica, el control se realiza mezclando las mezclas de colores deseadas, aplicándolas sobre un sustrato y secándolas, endureciéndolas o ahornándolas y analizando a continuación las capas de color obtenidas. Este procedimiento es exacto, pero requiere mucho tiempo.

20 Realizando la medición directamente en las preparaciones líquidas de pigmentos, de manera que no sea necesario aplicar capas de color sobre un sustrato y secar a continuación las capas, puede lograrse un considerable ahorro de tiempo y resultados en parte mejores y más reproducibles. La medida de la reflexión difusa en productos líquidos tiene un campo de aplicación adicional, ya que en "otros" productos que no están destinados directamente a la producción de superficies (como revestimientos o superficies de un elemento) también es posible determinar características especiales del producto y el proceso a partir de la reflexión difusa, que pueden interpretarse en relación con el estado disperso (por ejemplo DTP (distribución de tamaño de partículas), forma, concentración) o con propiedades del material (por ejemplo índice de refracción, modificación cristalina, composición química).

25 Para esta tarea resultan adecuados en principio todos los colorímetros comerciales. También son adecuados para ello todos los sensores VIS (VIS = visible, es decir en el intervalo de la luz visible de 380 nm a 800 nm) que operen en reflexión difusa.

30 Así, el documento EP-A 0 472 899 se refiere a un dispositivo de medida fotométrico para medir el grado de amortiguación de la propagación de luz en sistemas dispersos. Este dispositivo está constituido por una cubeta por la que puede circular la muestra a estudiar, con al menos una abertura lateral para la conexión óptica de al menos un guíaondas óptico. Una conexión de guíaondas óptico se extiende desde una fuente de luz hasta el interior de la cubeta con la muestra a estudiar y desde ésta hasta un detector de luz para generar una señal de medida. Desde la fuente de luz se extiende una conexión de guíaondas óptico directa hasta el detector de luz para generar una señal de referencia. El dispositivo fotométrico comprende además un aparato de evaluación conectado al detector de luz.

35 El documento WO 98/16822 se refiere a un sistema de análisis para analizar propiedades físicas de lacas, pastas de pigmento o sistemas similares, que está constituido por un dispositivo para formar una película de las lacas, pastas de pigmento y sistemas similares con un espesor específico, por una fuente de luz para irradiar la laca a estudiar o la pasta de pigmento o los sistemas similares a estudiar, produciéndose una interacción entre la luz y la laca, la pasta de pigmento o los sistemas similares, y generándose una señal de medición, y por un dispositivo para la recepción de la señal de medida, así como un detector conectado al dispositivo para recibir la señal de medida.

40 La solicitud alemana prioritaria DE 105 30 641 A se refiere a un sensor de reflexión difusa (forma de realización (I)) constituido por

- 50 a) una unidad óptica, que comprende
 aa) una fuente de luz en forma de lámpara y
 ab) una óptica de fibras que comprende guíaondas ópticos, siendo al menos un guíaondas óptico un conductor de referencia,
 b) una unidad de análisis de muestras, que comprende
 55 ba) una ventana de medición y
 bb) una célula de análisis de muestras,

estando la unidad óptica dispuesta en un lado de la ventana de medición y estando la célula de análisis de muestras dispuesta en el otro lado de la ventana de medición por el método de apretarla contra la ventana de medición de manera que entre la ventana de medición y la célula de análisis de muestras se forma una hendidura que debe atravesar la muestra a medir, en forma de preparación líquida de pigmentos, produciéndose en el paso a través de la hendidura un cizallamiento considerable de la muestra, y

c) una unidad de control de sistema que comprende detectores para registrar los datos medidos y un aparato de evaluación conectado a los mismos,

conduciéndose al menos una conexión de guías ópticas desde la fuente de luz hasta la ventana de medición y desde ésta hasta el detector, para generar una señal de medición (reflexión difusa del producto), y conduciéndose al menos una conexión del conductor de referencia directamente desde la fuente de luz hasta el detector o desde la ventana de medición hasta el detector, para generar una señal de referencia (reflejo interno).

Este sensor de reflexión difusa se distingue por una gran exactitud de medida y proporciona datos de medición adecuados para determinar el color y el poder cubriente de las preparaciones líquidas de pigmentos.

El documento DE 24 45 148 A se refiere a un dispositivo para alinear partículas en suspensión, especialmente a un dispositivo para alinear partículas generalmente planas en una posición adecuada para su exploración al atravesar un dispositivo de control en un instrumento medidor de luz con obturador de cortinilla. El dispositivo del documento DE 24 45 148 A presenta una cámara de paso con una entrada y una salida para el líquido de muestra, estando la cámara de paso diseñada de manera que la relación entre una primera y una segunda dimensión de la cámara de paso aumenta uniformemente en la dirección de la corriente de líquido de muestra, estando la primera dimensión situada transversalmente a la segunda dimensión y disminuyendo uniformemente en la dirección de la corriente de líquido el área de la sección transversal de la cámara de paso, que generalmente está situada perpendicularmente a la dirección de la corriente de líquido. Del documento DE 24 45 148 A resulta que un elemento fluido, que atraviesa la cámara de paso según el documento DE 24 45 148 A, se comprime en un eje, no se comprime ni se dilata en un eje, y se dilata en un eje, es decir en la dirección de flujo.

Los sistemas de análisis conocidos del estado actual de la técnica son adecuados para medir la reflexión difusa de muestras líquidas convencionales con partículas isométricas (es decir uniformes), como lacas convencionales, lacas lisas, esto es lacas donde a los ligantes generalmente (pero no forzosamente) transparentes de laca se añaden colorantes, por ejemplo pigmentos orgánicos o inorgánicos, como componentes de laca, con el fin de lograr efectos de color decorativos, con pigmentos isométricos u otras partículas isométricas.

Con pigmentos de efecto como componentes complementarios de la laca pueden provocarse además otros efectos ópticos. Según la presente solicitud, el grupo de pigmentos de efecto comprende pigmentos metálicos y (los verdaderos) pigmentos de efecto, por ejemplo pigmentos de interferencia. Tales lacas se denominan lacas de efecto. Se puede lograr un efecto espejo metálico con pigmentos metálicos, por ejemplo laminillas de aluminio en forma de copos. Los efectos de interferencia pueden lograrse con los llamados pigmentos de interferencia. En la mayoría de los casos, éstos son partículas en forma de copos que están compuestas de un material estructural prácticamente transparente, por ejemplo mica, con un índice de refracción en el orden de magnitud de la matriz del ligante que lo rodea, estando las superficies exteriores provistas de un revestimiento ópticamente muy refringente, por ejemplo compuestos de óxidos metálicos. Si se han añadido pigmentos metálicos y/o pigmentos de efecto a una laca (en general además de los colorantes), en el observador producen efectos (deseados) con una considerable anisotropía. Dependiendo de la dirección de observación, varía la impresión de luminosidad y saturación (efecto goniocromático). En el caso de los pigmentos de efecto se produce además una variación del tono de color. Así, las propiedades ópticas, en particular la reflexión difusa, de las muestras líquidas de tales lacas de efecto, o sea lacas que contienen partículas no isométricas, así como de otras muestras líquidas que contienen partículas no isométricas, dependen de la orientación de estas partículas no isométricas en la muestra líquida.

Por tanto, para poder realizar mediciones correctas y reproducibles, en particular de la reflexión difusa, de muestras líquidas que contienen partículas no isométricas es necesario alinear las partículas antes de la medida. En el caso de partículas en forma de aguja, es suficiente en principio la alineación en un eje. Para una medición correcta de muestras que contienen partículas en forma de copos, por ejemplo pigmentos metálicos y/o pigmentos de efecto, es necesaria una alineación en dos ejes. En los sistemas de análisis conocidos del estado actual de la técnica para muestras líquidas que contienen partículas no se realiza tal alineación de las muestras.

Por consiguiente, el objetivo de la presente solicitud es proporcionar un sistema de análisis para medir, en particular medir la reflexión difusa, de muestras líquidas que contienen partículas no isométricas, así como proporcionar un dispositivo para la alineación de partículas no isométricas de una muestra líquida, en particular de una preparación líquida de pigmentos.

Este objetivo se logra mediante una célula de flujo tridimensional para alinear partículas no isométricas de una muestra líquida en dos ejes, que comprende una zona de admisión para la muestra que contiene partículas a alinear y una salida para la muestra que contiene partículas alineadas en dos ejes, célula de flujo donde, en una zona de expansión, se

transforma un elemento fluido de la muestra con las medidas a, b, c en un elemento fluido con las medidas $a \times n$, $b/(n \times m)$, $c \times m$, siendo "a" la anchura, "b" la altura y "c" la longitud del elemento fluido y siendo "n" y "m" constantes (grado de expansión) que dependen de la geometría de la célula de flujo y que son números positivos > 1 .

5 Las muestras líquidas que contienen partículas no isométricas son dispersiones. Las muestras líquidas que contienen partículas no isométricas preferentes son preparaciones líquidas de pigmentos. Tales preparaciones líquidas de pigmentos son preferentemente mezclas de lacas o esmaltes, en el futuro por ejemplo pastas de pigmentos, en casos especiales mezclas graduadas con blanco (*Weißabmischungen*) y mezclas graduadas con negro (*Schwarzabmischungen*) u otras mezclas de colores o mezclas que contienen partículas no isométricas.

10 La célula de flujo tridimensional según la invención es adecuada para el empleo en un sistema de análisis, preferentemente en un sensor de reflexión difusa, con el fin de medir las preparaciones líquidas de pigmentos en diferentes etapas del procedimiento de producción, del tratamiento ulterior y de la aplicación de las preparaciones líquidas de pigmentos. El sistema de análisis que contiene la célula de flujo tridimensional puede emplearse por ejemplo para evaluar las preparaciones líquidas de pigmentos durante su proceso de producción, o para evaluar la calidad de las mismas en su aplicación (por ejemplo para la adaptación cromática en una instalación de lacado), o para el control de cambios posteriores en el color de las preparaciones líquidas de pigmentos debidos al almacenamiento o cizallamiento.

15 Por "color" debe entenderse la absorción+la dispersión de las preparaciones de pigmentos. Las lacas y las pinturas, así como las pastas y en general los revestimientos, son "preparaciones líquidas de pigmentos" (preparación "pigmentada") típicas.

20 Por partículas no isométricas deben entenderse especialmente sustancias de efecto, por ejemplo pigmentos metálicos, por ejemplo escamas de aluminio, o pigmentos de efecto u otras partículas en forma de aguja o de copos (por otras partículas deben entenderse aquellas no incluidas entre las partículas explícitamente mencionadas más arriba). Tras el procesamiento de las muestras que las contienen, estas partículas no isométricas se presentan en forma alineada. Las muestras líquidas que contienen partículas no isométricas especialmente preferidas son las lacas de efecto.

25 El principio de la alineación bidimensional en la célula de flujo tridimensional según la invención se basa en el hecho de que los elementos fluidos de un flujo laminar se dilatan en dos direcciones ortogonales entre sí. Si la célula de flujo tridimensional según la invención se emplea en un dispositivo fotométrico, en particular en un sensor de reflexión difusa, las dos direcciones ortogonales entre sí en las que se dilatan los elementos fluidos se extienden paralelas a la ventana de medición.

Breve descripción de las figuras

- 30 Figura 1: Formas de realización preferentes de la célula de flujo.
 Figura 2: Deformación de un elemento fluido de medidas a, b, c en una forma de realización de la célula de flujo según la invención.
 Figura 3: Disposición de la unidad óptica con respecto a la unidad de análisis de muestras.
 Figura 4: Óptica con una iluminación en un ángulo y una medición en varios ángulos de reflexión difusa.
- 35 Figura 5: Trayectoria de los rayos con iluminación en ángulo y medición en varios ángulos de reflexión difusa.
 Figura 6: Óptica con iluminación en varios ángulos de iluminación.
 Figura 7: Sensor de reflexión difusa con célula de flujo tridimensional para medir muestras líquidas que contienen partículas no isométricas.
- 40 Figura 8: Sensor de reflexión difusa para medir muestras sólidas.
 Figura 9: Sensor de reflexión difusa para medir un estándar de calibrado.
 Figura 10: Forma de realización preferente de un amortiguador.
 Figura 11: Sistema preferente para medir la reflexión difusa.
 Figura 12: Disposición de medida general de un sensor de reflexión difusa multiangular de flujo orientado de alta precisión (FLOMAC).
- 45 Figura 13: Óptica con iluminación en un ángulo y medición en varios ángulos; "FLOMAC-Dome".
 Figura 14: Índice *flop* de un pigmento metálico como función de la caída de presión en la célula de flujo tridimensional según la invención, más distintas mediciones individuales en chapas lacadas con la laca de efecto.
- 50 Figura 15: Pigmento metálico medido con Flomacs-Dome (= sensor de reflexión difusa según la invención) y X-Rite (sensor de reflexión difusa del estado actual de la técnica; MA 68 II; espectrofotómetro multiangular de X-Rite) (iluminación en 45° con respecto a la vertical), medido en chapas y en una muestra líquida.
 Figura 16: Reflexión difusa de pigmento metálico medida con el sensor de reflexión difusa con célula de flujo tridimensional según la invención en función del flujo de la muestra líquida
- 55 En la Figura 1 se representa una célula de flujo en las formas de realización preferentes (Figuras 1a, 1b, 1c, 1d) y en la Figura 2 la deformación de un elemento fluido de medidas a, b, c.

Figura 1: Formas de realización preferentes de la célula de flujo

Figura 1a, 1b, 1c: formas de realización preferentes de la célula de flujo en vista lateral;
Figura 1d: vista superior de las células de flujo representadas en las Figuras 1a, 1b y 1c (igual para las tres formas de realización)

5 En esta figura:

Z1 Zona de admisión
Z2 Zona de expansión
Z3 Zona de medición
Z4 Zona de salida
10 P Flujo de producto

W1 Ventana de medición 1
W2 Ventana de medición 2

Vista lateral

15 G1 Geometría simétrica
G2 Geometría asimétrica
G3 Geometría plegada

D Vista superior arriba igual para todas

Figura 2: Deformación de un elemento fluido de medidas a, b, c en una forma de realización de la célula de flujo según la invención

20 En esta figura:

Z1 Zona de admisión
Z2 Zona de expansión
Z3 Zona de medición
Z4 Zona de salida
25 P Flujo de producto

a Anchura de un elemento fluido antes de la deformación en la célula de flujo
b Altura de un elemento fluido antes de la deformación en la célula de flujo
c Longitud de un elemento fluido antes de la deformación en la célula de flujo
30 a' Anchura del elemento fluido en la zona de medición, es decir después de la deformación
b' Altura del elemento fluido en la zona de medición, es decir después de la deformación
c' Longitud del elemento fluido en la zona de medición, es decir después de la deformación
n, m Grado de expansión

35 La célula de flujo tridimensional según la invención comprende una zona de admisión por la que se introduce una muestra líquida a alinear que contiene partículas no isométricas, una zona de expansión donde cada elemento volumétrico de la muestra líquida se dilata en dos ejes, una zona de medición que se extiende en paralelo y donde por ejemplo se mide la reflexión difusa de la muestra líquida alineada en dos ejes, y una salida por la que se extrae la muestra líquida que contiene partículas no isométricas.

La muestra líquida que contiene partículas no isométricas se conduce preferentemente como corriente laminar.

40 Esta corriente de la muestra, en general laminar, se estabiliza mediante una estabilización de flujo antes de entrar en la célula de flujo. El técnico en la materia conoce procedimientos y dispositivos para estabilizar un flujo. Puede lograrse una estabilización del flujo por ejemplo mediante un tamiz.

La longitud de la zona de expansión en la dirección del flujo se configura de manera que el ángulo de abertura de las superficies delimitadoras con respecto a la dirección central del flujo esté, dentro de lo posible, entre $\pm 15^\circ$ y $\pm 45^\circ$ y con especial preferencia sea de alrededor de $\pm 30^\circ$.

45 En general, la salida puede tener cualquier configuración. En principio, también puede utilizarse una admisión como salida, de manera que por ejemplo puede emplearse una célula con dos transformaciones de la sección transversal diferentes, que se emplean como admisión en función de la dirección de paso. En la alineación influye sólo la admisión que se utiliza precisamente como admisión (es decir que se halla antes de la zona de medición).

En general, la muestra se conduce hasta la abertura de conexión de la admisión de la célula de análisis de muestras a través de un tubo o tubo flexible. Desde esta sección transversal de conexión, que normalmente es circular, la corriente de la muestra debe adaptarse a la sección transversal de entrada de la admisión, que habitualmente es alta y estrecha. Esta sección transversal de entrada comprende normalmente un medio para estabilizar el flujo, por ejemplo un tamiz o una rejilla. En una realización ventajosa, antes de esta sección transversal se forma una cámara de altura similar, pero más amplia, en cuyas paredes traseras y/o laterales desembocan a distintas alturas varias corrientes parciales. Para ello, la corriente afluyente de la muestra se divide en un número correspondiente de corrientes parciales. Una versión ventajosa de esta realización es la utilización de varios taladros con tubuladuras de empalme de tubo flexible en el cuerpo de la célula para muestras y la distribución con un distribuidor de tubos o tubos flexibles (por ejemplo una pieza en Y o en T de 1 a 2).

En su forma más sencilla, el volumen de flujo es simétrico con respecto a un plano central. Sin embargo, en este caso debe utilizarse una ventana rectangular y de una longitud no mayor que la zona de medida. En la utilización preferente de una placa plana grande y una célula de medición fácil de desmontar es necesario modificar el volumen de flujo, 'acodando' los volúmenes de entrada y salida con relación a la zona de medición, alejándolos del plano de la placa. En una posible realización, el 'acodamiento' se efectúa justo hasta que la superficie plana del lado del sensor del volumen de entrada/salida coincide con el cristal plano. Resulta más ventajoso un 'acodamiento' que llegue más allá, de manera que quede una cuña de material de célula entre la placa plana y el volumen de flujo (resulta ventajoso un ángulo de cuña entre 5° y 30° y particularmente ventajoso entre 15° y 25°) y la placa delimite directamente sólo la zona de medición. De este modo, sólo una pequeña parte del cristal está en contacto con el producto.

Si un elemento fluido de medidas a , b , c se deforma (" a " anchura, " b " altura, " c " longitud) porque una sección transversal de flujo A , B se ha transformado en $A \times n$, $B/(n \times m)$, se obtiene un elemento fluido $a \times n$, $b/(n \times m)$, $c \times m$. Los ángulos o sus tangentes en el plano a , b varían en $1/(n \times n \times m)$ y los ángulos en el plano c , b en $1/(m \times n \times m)$. Se prefiere una alineación de igual valor en ambos ejes, es decir preferentemente $(n \times n \times m) = (m \times n \times m)$, o $n = m$, con lo que los dos factores son n^3 . Así, por ejemplo con $n = 5$, una sección transversal de entrada de $A=4$, $B=25$ se transformaría en una sección transversal de salida de $A=20$, $B=1$ y se alinearía en ambos ejes por el factor 125.

La alineación definida de las partículas no isométricas lograda, así como la deformación definida del elemento fluido (alineación de macromoléculas), puede utilizarse con distintos procedimientos de medición ópticos y no ópticos para determinar otras propiedades de la muestra. Además de la medición de la reflexión difusa ya conocida en la métrica de colores, pueden emplearse otras disposiciones fotométricas (por ejemplo transmitancia, difracción láser) y otros procedimientos ópticos de imagen (por ejemplo análisis de imagen, sondas de retrodifusión).

n y m son el grado de expansión respectivo del elemento fluido. Los valores absolutos para n y m dependen, entre otras cosas, de lo intensa que haya de ser la deformación de los elementos fluidos de un flujo. La intensidad de la deformación depende del uso previsto y del tamaño de las partículas no isométricas de la muestra líquida. En general, n está entre 1,5 y 7, preferentemente entre 2 y 5, con especial preferencia entre 3 y 5 y con muy especial preferencia entre 4 y 5, siendo los valores preferidos adecuados especialmente en el caso de un empleo de la célula de flujo según la invención en dispositivos de medición fotométricos, en particular en sensores de reflexión difusa. Si la célula de flujo según la invención se emplea por ejemplo en el análisis de imágenes, pueden ser preferibles otros valores para n . m es preferentemente igual a n , como ya se ha mencionado.

El movimiento térmico, las turbulencias y las fuerzas de rotación en el caso de los gradientes de cizallamiento actúan contra esta alineación. Las turbulencias pueden evitarse mediante una velocidad de flujo adecuada, que puede averiguarse fácilmente por el técnico en la materia para una geometría dada de la célula de flujo tridimensional según la invención. Las fuerzas de rotación son tanto más débiles cuanto más plana es la alineación.

Por consiguiente, la deformación según la invención se realiza en un recorrido que es suficientemente corto para minimizar la formación de un perfil de flujo y la disminución de la alineación a causa del movimiento térmico, pero al mismo tiempo tan largo que no se producen desviaciones pronunciadas del flujo. En la parte paralela subsiguiente (de la zona de medición), la longitud del recorrido tampoco se elige mayor de lo necesario, minimizando la difusión térmica y la formación de un perfil de flujo. La parte paralela debe ser sólo lo suficientemente larga para dar cabida por completo a las "superficies de medición" que resultan de la abertura del haz y del ángulo de incidencia. Preferentemente, la zona de medición tiene una longitud entre 2 y 10 mm, con especial preferencia entre 4 y 8 mm. Una variación ventajosa es una segunda medición a una distancia mayor, por ejemplo 10-20 mm, para medir la disminución de alineación como propiedad del producto. En lugar de variar la distancia, también puede emplearse con este fin una variación definida de la velocidad de flujo.

En una primera aproximación, el grado de alineación mismo depende de la relación de expansión, eligiéndose así la velocidad de flujo de manera que aún no se produzca ninguna turbulencia, pero sí lo más alta posible para minimizar el desorden térmico y que las fuerzas de cizallamiento en la hendidura de medición (zona de medición) mantengan limpias las superficies en contacto con el producto. Para una longitud dada de la hendidura de medición (zona de medición), se ajusta una velocidad de flujo conveniente mediante la pérdida de presión (entre 0,1 y 3 bar, preferentemente entre 0,5 y 1,5 bar). A continuación se mide el caudal, se calcula la velocidad de flujo y se comprueba en cuanto a la presencia de turbulencias.

Si la célula de flujo tridimensional según la invención forma parte de un dispositivo de medida fotométrico, la muestra líquida alineada en dos ejes se encuentra al final de la zona de expansión directamente con la ventana de medición (zona de medición) del dispositivo de medida fotométrico.

5 Otro objeto es un procedimiento para alinear partículas no isométricas de una muestra líquida, donde la muestra líquida atraviesa una célula de flujo tridimensional según la presente solicitud y un elemento fluido de la muestra líquida de medidas a , b , c se transforma en un elemento fluido de medidas $a \times n$, $b/(n \times m)$, $c \times m$, siendo "a" la anchura, "b" la altura y "c" la longitud del elemento fluido y siendo "m" y "n" constantes que dependen de la geometría de la célula de flujo y que son números positivos > 1 .

10 En el procedimiento según la invención, preferentemente $1/(n \times n \times m) = 1/(m \times n \times m)$. Los valores preferidos para n ya se han mencionado anteriormente.

También se han citado ya muestras líquidas adecuadas con partículas no isométricas, así como partículas no isométricas adecuadas y velocidades de flujo adecuadas con las que la muestra líquida atraviesa la célula de flujo tridimensional.

15 Otro objeto de la presente solicitud es la utilización de la célula de flujo tridimensional según la invención para la alineación bidimensional de partículas no isométricas de una muestra líquida, preferentemente para la alineación de partículas no isométricas de preparaciones líquidas de pigmentos.

20 La forma de la célula de flujo, que comprende una zona de admisión que deforma la sección transversal, una zona de expansión, una zona de medición que se extiende en paralelo y una salida, ya se ha descrito más arriba. El diseño mecánico de una célula de flujo de este tipo depende de los requisitos específicos de la aplicación. Para la medición de reflexión difusa preferida, un diseño especialmente ventajoso está realizado con un cristal plano y un cuerpo moldeado tridimensional que tiene una abertura de afluencia, una abertura de medición, para aplicar la ventana de medición y una abertura de salida. Como material entra en consideración preferentemente metal o plástico, con especial preferencia acero inoxidable y teflón. Esta versión combina una precisión reproducible y una fácil limpieza.

25 La producción de la célula de flujo se lleva a cabo según procedimientos ya conocidos por el técnico en la materia, por ejemplo mediante taladrado, rectificado o fresado del recorrido del flujo en un bloque compuesto de uno de los materiales arriba mencionados. Además, la célula de flujo puede producirse mediante moldeo por inyección, si su material es adecuado para el moldeo por inyección.

30 Otra técnica de fabricación ventajosa es el moldeo por presión de plásticos, preferentemente teflón. Esto significa que puede imprimirse por presión un volumen base en un bloque mediante un molde macho conformado y lograrse la conducción del flujo necesaria mediante simples cuerpos desplazadores incrustados. Los cuerpos desplazadores son convexos y, por tanto, pueden fabricarse fácilmente con métodos convencionales.

35 La célula de flujo tridimensional según la invención puede emplearse allí donde se desee una alineación de partículas no isométricas de muestras líquidas. La célula de flujo tridimensional según la invención se emplea preferentemente en un dispositivo fotométrico para medir el grado de amortiguación en la propagación de la luz de una muestra líquida que contiene partículas que no son isométricas. Más arriba se han mencionado ya muestras líquidas adecuadas que contienen partículas no isométricas.

Así, otro objeto de la presente solicitud es un dispositivo de medición fotométrico para medir el grado de amortiguación en la propagación de la luz en una muestra líquida que contiene partículas no isométricas, que comprende una célula de flujo tridimensional para alinear las partículas de la muestra líquida en dos ejes según la presente solicitud.

40 Más arriba se han mencionado ya la célula de flujo tridimensional y formas de realización preferentes de la célula de flujo, así como muestras líquidas que contienen partículas no isométricas adecuadas.

45 El principio físico de la medición fotométrica es determinar la intensidad de la luz que, desde una fuente de luz, llega a un detector, en función de las propiedades de una muestra, por ejemplo un sistema disperso. Dependiendo de cómo estén dispuestos y realizados la fuente de luz, el volumen de la muestra y el detector, se obtienen distintas dependencias de la señal medida del efecto de difusión y absorción de una solución, dispersión o emulsión.

50 La propagación de la luz o su amortiguación son una función de las propiedades de la suspensión dispersa, o más exactamente de la difusión y la absorción específicas. Dentro de ciertos límites, es posible deducir las propiedades generales de las dispersiones a partir de las propiedades ópticas, lo que en muchos casos puede proporcionar la base para un control de proceso. Dependiendo del producto, existen distintas exigencias al tipo de medición, por lo que a la geometría y el volumen de medición y las longitudes de onda utilizadas son referidas, por ejemplo transmitancia con infrarrojo o reflexión difusa con luz blanca.

En general, el dispositivo de medición fotométrico puede hacerse funcionar en tres modos de servicio:

Transmisión:

Se mide la luz que pasa a través del volumen de medición (posible sólo con la célula simétrica con dos ventanas).

Quasi-retrodifusión:

- 5 Se mide la luz que, a consecuencia de la propagación difusa de la luz en el medio disperso, se retrodifunde de nuevo en la dirección de incidencia pero entra en otra fase (la realización del sensor ya es conocida por el técnico en la materia, por ejemplo del documento EP-A 0 472 899; aplicación plana en la zona de medición).

Reflexión difusa:

Se mide la luz que se refleja de manera difusa en la superficie límite del lado del medio de un elemento plano transparente que cierra la trayectoria de la luz, pero en general no del reflejo de la superficie límite misma.

- 10 En los pigmentos de efecto, la reflexión difusa también tiene un máximo en la dirección del brillo, pero no tan nítido como el brillo especular de las superficies límite.

Preferentemente, con el dispositivo de medición fotométrico según la presente solicitud se mide la reflexión difusa, es decir el dispositivo de medición fotométrico según la presente solicitud es preferentemente un sensor de reflexión difusa.

- 15 En particular, el sensor de reflexión difusa es un sensor de reflexión difusa multiangular de flujo orientado de alta precisión (flow oriented multi angle colour sensor; Flomacs).

En la Figura 3 se representa un ejemplo de un sensor de reflexión difusa.

Figura 3: Disposición de la unidad óptica con respecto a la unidad de análisis de muestras

En esta figura:

- 20 B Iluminación (= fibra de iluminación)
- G Brillo
- E1 Recepción 1 (= fibras de recepción)
- E2 Recepción 2
- E3 Recepción 3
- 25 E4 Recepción 4
- E5 Recepción 5
- P Flujo de producto
- Z1 Zona de admisión
- Z2 Zona de expansión
- 30 Z3 Zona de medición
- Z4 Zona de salida
- W1 Ventana de medición 1
- W2 Ventana de medición 2

En una forma de realización preferente, el sensor de reflexión difusa está constituido por

- 35 a) una unidad óptica, que comprende
- aa) una fuente de luz en forma de lámpara y
- ab) una óptica de fibras que comprende guías de ondas ópticas, siendo al menos una guía de ondas óptica un conductor de referencia,
- b) una unidad de análisis de muestras, que comprende
- 40 ba) una ventana de medición y
- bb) una célula de análisis de muestras con célula de flujo tridimensional,
- estando la unidad óptica dispuesta en un lado de la ventana de medición y estando la célula de análisis de muestras con célula de flujo tridimensional dispuesta en el otro lado de la ventana de medición por el método de apretarla contra la ventana de medición, de manera que entre la ventana de medición y la célula de análisis de muestras se forma una hendidura que atraviesa una muestra líquida a medir que contiene partículas no isométricas, siendo la muestra líquida a medir llevada hasta la hendidura en una conducción del flujo especial
- 45 mediante la célula de flujo tridimensional, que está dispuesta antes de la hendidura, y
- c) una unidad de control de sistema que comprende detectores para el registro de datos de medición y un aparato de evaluación conectado a los mismos,

- 50 conduciéndose al menos una conexión de guías de ondas óptica desde la fuente de luz hasta la ventana de medición y desde ésta hasta el detector, para generar una señal de medida (preferentemente reflexión difusa del producto), y

conduciéndose al menos una conexión de conductor de referencia directamente desde la fuente de luz hasta el detector o desde la ventana de medición hasta el detector, para generar una señal de referencia (reflejo interno).

5 En la reflexión difusa medida de manera preferente se mide la luz que se refleja de manera difusa en la superficie límite con respecto a la ventana de medición de un elemento plano transparente que cierra la trayectoria de la luz, pero generalmente no el reflejo de la superficie límite misma (brillo). Éste constituye un fondo perturbador que normalmente está entre un 1% y un 0,001% de la reflexión difusa de blanco. Es decir que el reflejo directo de la iluminación en el cristal no debería ser percibido por la fibra de recepción que recibe la luz difundida por el producto, ya que esto llevaría a un porcentaje de fondo muy alto y no deseado. Sin embargo, el reflejo directo puede recibirse en otra fibra y servir de medio (adicional o único) para vigilar la intensidad de la iluminación.

10 La métrica de colores en sí pertenece al estado actual de la técnica. Si se explican aquí estos modos de proceder es sólo con el fin de aclarar que este sensor resulta adecuado para todos estos métodos. Una medición de la reflexión difusa proporciona en primer lugar el espectro de reflexión difusa del producto, que entonces se relaciona con el espectro de reflexión difusa de un patrón blanco. A partir de esta reflexión difusa normalizada pueden calcularse entonces los valores Lab habitualmente utilizados para describir un color. Una medición de la reflexión difusa no proporciona directamente el poder cubriente o los llamados espectros de absorción y difusión de una preparación de pigmentos. Sin embargo, midiendo la preparación en un espesor de capa no cubriente sobre negro y sobre blanco, o midiendo series graduadas con blanco o con negro, pueden averiguarse estos valores.

15 En muchos casos se logran considerables ventajas en cuanto al coste si es posible determinar las propiedades de las muestras ya en la preparación líquida, especialmente en el caso de las lacas. Para ello resulta particularmente adecuada la medición de la reflexión difusa con el dispositivo de medida según la invención. A continuación se explica más detalladamente el sensor de reflexión difusa especialmente preferente.

a) *unidad óptica (A)*

La unidad óptica presenta, según la invención, una o varias fuentes de luz, así como toda la óptica de fibras.

25 La fuente de luz debe proporcionar una intensidad y densidad lumínica suficientes para que pueda emplearse un espectrómetro con un tiempo de integración en un intervalo de 50 a 2.000 ms, preferentemente de 100 a 600 ms. Además, el espectro de la lámpara debe ser tal que con el blanco se modulen todas las longitudes de onda del espectrómetro, en el caso de una lámpara sin corrección en un 5% a un 95%, preferentemente un 10% a un 95%, y en el caso de una lámpara con corrección en un 25% a un 95%. Aquí son especialmente deseables los mayores porcentajes posibles (en particular un 95%). Por medio de filtros de color puede mejorarse aun más el espectro de la lámpara. Estos filtros pueden 'rectificar' sólo espectros de lámpara de extensión plana. Los máximos aislados de gran pendiente, como aquellos obtenidos en número elevado con muchas lámparas de descarga gaseosa, no pueden corregirse.

30 Además es deseable una homogeneidad temporal y espacial. Si se emplea una lámpara halógena, preferentemente se mejora mediante desenfocado y con un cristal de dispersión. El ángulo de abertura de la fibra (= guías ópticas) debería estar 'lleno de luz' homogéneamente. La fibra no debería estar demasiado curvada. Todas las medidas de mejora afectan a la intensidad.

35 La fuente de luz es una lámpara, siendo adecuados por ejemplo LED, lámparas de descarga gaseosa (por ejemplo XBO) y lámparas de filamento incandescente, aunque es preferente una lámpara halógena. Se prefiere especialmente una lámpara con obturador integrado. Sin embargo, también es posible emplear otras lámparas, que preferentemente presentan un espectro tal que se alcance una dinámica de aproximadamente 3 o menor. Al mismo tiempo, la lámpara debería presentar pocas fluctuaciones de intensidad y luminosidad suficiente. Con preferencia, la lámpara halógena empleada incluye generalmente una fuente de alimentación DC estable.

40 Son especialmente preferentes las lámparas dotadas de obturador. En el caso de fuentes de luz lentas, por ejemplo de filamento incandescente (halógeno) o descarga gaseosa, esto se soluciona con un obturador mecánico o por ejemplo optoelectrónico (opciones ya conocidas por el técnico en la materia), y en el caso de fuentes de luz rápidas, por ejemplo diodos o lámparas de destello, mediante activación eléctrica.

45 Según la presente solicitud, se prefiere una disposición donde detrás de la lámpara, preferentemente una lámpara halógena, esté dispuesto un filtro compensador. Por "detrás de la lámpara" debe entenderse que el filtro compensador está dispuesto después de la lámpara siguiendo el recorrido del rayo de luz de la lámpara. El filtro compensador empleado en la forma de realización preferente linealiza el espectro de la lámpara, de manera que la diferencia entre la intensidad máxima y la intensidad mínima de la luz emitida por la lámpara sea como máximo 4 y preferentemente esté entre 3 y 4 y no, como es habitual en el estado actual de la técnica, entre 10 y 20. Esto se logra con filtros multicapa compuestos de vidrios filtradores comerciales.

50 En otra forma de realización preferente, detrás de la lámpara, preferentemente una lámpara halógena – si se emplea un filtro compensador, lo que es preferible, entre la lámpara y el filtro compensador – están dispuestos un filtro supresor de

5 infrarrojo, un condensador y un cristal de dispersión. De nuevo, "detrás de la lámpara" significa, para los efectos de la presente solicitud, siguiendo el rayo de luz después de la lámpara. El filtro supresor de infrarrojo sirve para reducir la carga térmica que, debido a la lámpara, actúa sobre la muestra, los guías ópticos, el filtro compensador y otras unidades del sensor de reflexión difusa. El condensador sirve para concentrar la luz de la lámpara en la entrada de la óptica de fibras. El cristal de dispersión sirve para lograr un recorrido uniforme, libre de estructuras, de la luminosidad de la luz de la lámpara sobre el lugar y sobre el ángulo de abertura de los guías ópticos. El técnico en la materia conoce ya realizaciones adecuadas de filtros supresores de infrarrojo, condensadores y cristales de dispersión adecuados para el sensor de reflexión difusa según la invención.

10 El obturador, que según la invención está preferentemente integrado en la lámpara, es con preferencia un obturador electromecánico que pueda oscurecer por completo la fibra de iluminación. El oscurecimiento con el obturador sirve para medir la corriente oscura.

15 Esto significa que el obturador interrumpe el flujo luminoso de la lámpara a la fibra de iluminación. Esto es necesario para medir la corriente oscura del espectrómetro (esta corriente fluye siempre y provoca una lectura incluso en total oscuridad), que debe restarse del valor de medición del producto. Con la salida de lectura, el espectrómetro se borra, pero sólo en aproximadamente un 99%, de modo que queda en el mismo un resto de la última medición, que altera la primera medición en oscuridad. A partir de la segunda medición en oscuridad consecutiva, el valor permanece inalterado.

20 La óptica de fibras del sensor de reflexión difusa según la invención comprende, en función de la realización, unos guías ópticos (= fibras). Estas fibras son una o varias fibra(s) de referencia, varias fibra(s) de recepción y una o varias fibra(s) de iluminación. En principio, también son posibles formas de realización que no presenten fibras de referencia. Sin embargo, la óptica de fibras comprende habitualmente al menos una fibra de referencia. Generalmente la o las fibras de referencia van directamente desde la fuente de luz (Aa) hasta el detector (Ca). Sin embargo, también es posible que al menos una fibra de referencia vaya desde la ventana de medición (Ba) hasta el detector (Ca).

25 Así, en principio, la óptica de reflexión difusa consta de guías ópticos (fibras), en caso dado lentes, obturadores, cristales de dispersión y un elemento frontal conjunto que es atravesado tanto por la luz de la fibra de iluminación como por la luz que retrodifunde (reflexión difusa) el producto, en el camino a la fibra de recepción. Este elemento frontal es ventajosamente un cristal plano de material transparente, pero en principio también puede realizarse en forma de prisma, lente, barra, cilindro o fibra y, en un caso extremo, incluso en forma de colchón de aire con o sin lámina.

30 Dado que normalmente el espectrómetro mismo presenta una fibra de recepción corta, en otra forma de realización el espectrómetro puede conectarse directamente al detector sin emplear guías ópticos adicionales.

35 Las fibras empleadas habitualmente tienen, en función del material, un ángulo de abertura de $\pm 10\text{-}15^\circ$ (divergente). Mediante obturadores y lentes es posible transformar la trayectoria de los rayos en otras secciones transversales y en otros ángulos de abertura divergentes o convergentes. De este modo es posible iluminar y observar un punto de medición de un tamaño definido con una trayectoria de rayos con menor ángulo de abertura ($0,5^\circ\text{-}5^\circ$, preferentemente $1^\circ\text{-}3^\circ$, con especial preferencia 2°). El brillo reflejado por la superficie límite tiene el mismo ángulo de abertura que la iluminación y no es captado por una óptica de observación si el ángulo entre el ángulo de brillo y el ángulo de observación es mayor que la suma de los ángulos de abertura. Debido a la densidad lumínica limitada de las fibras y al tamaño de los puntos de medición, hay que tener en cuenta además un suplemento de falta de nitidez en el ángulo diferencial. En el ejemplo de $\pm 2^\circ$ de ángulo de abertura, $800/600\ \mu\text{m}$ de diámetro de fibra, lentes de 10 mm con 15 mm de distancia focal, punto de medición 3 mm, punto de iluminación 5 mm y distancia de trabajo 70 mm, puede medirse a partir de aproximadamente 10° de ángulo diferencial. El ángulo de abertura se limita mediante obturadores o bien mediante el diámetro de la lente. La sección transversal circular del rayo se estira por la inclinación para formar un punto ovalado ($1/\cos(\text{ángulo})$). Por tanto, hay que prestar atención a que con ángulos mayores los puntos de medición aún se hallen por completo dentro del punto de iluminación. Resulta ventajosa una distancia de seguridad de 1-2 mm.

45 Se ha descubierto que la dependencia de la concentración con profundidades de penetración pequeñas es pequeña si se hace el punto de iluminación mayor que el punto de medición (compatible con una longitud corta de la hendidura de cizallamiento según la invención). Por tanto, el punto de iluminación es preferentemente mayor que el punto de medición. Se prefiere especialmente que el diámetro del punto de iluminación esté entre 4 y 20 mm, con especial preferencia entre 5 y 10 mm, y el diámetro del punto de medición esté entre 1 y 10 mm, con especial preferencia entre 2 y 5 mm. De este modo, el sensor de reflexión difusa según la invención es especialmente adecuado para realizar medidas exactas de la reflexión difusa en preparaciones líquidas de pigmentos.

55 Los guías ópticos son preferentemente fibras con un diámetro de 100, 200, 400, 600 u $800\ \mu\text{m}$ o haces de fibras, por ejemplo montados(as) de forma fija en el espectrómetro. En especial, la fibra empleada como conductor de referencia presenta un diámetro adaptado a los demás guías ópticos, preferentemente menor, ya que la lámpara empleada, preferentemente una lámpara halógena, proporciona por sí misma una gran intensidad de luz.

Para lograr mediciones de alta precisión, en una forma de realización preferente del procedimiento según la invención los guías ópticos están protegidos mecánicamente. Para protegerlos mecánicamente, los guías ópticos se

conducen por unos tubos flexibles de protección y soportados en toda su longitud en un armazón soporte. Normalmente, los tubos flexibles de protección están compuestos de materiales usuales ya conocidos por el técnico en la materia, por ejemplo metal o polímero. El armazón soporte es preferentemente un armazón metálico donde se fijan los guías ópticos mediante materiales de fijación usuales, por ejemplo zunchos de cableado o cinta adhesiva.

- 5 En una forma de realización preferente del sensor de reflexión difusa según la invención, el conductor de referencia se pasa por un elemento amortiguador, es decir un elemento distanciador preciso con un cristal de dispersión incorporado, para lograr el ángulo de apertura completo.

10 Generalmente, la iluminación y la observación de la superficie límite de la ventana de medición situada en el lado de la muestra se realizan mediante las disposiciones de fibras arriba descritas, es decir en el punto de intersección de los ejes ópticos de las fibras (preferentemente teniendo en cuenta el desplazamiento de este eje en la entrada en la ventana de medición). Como se ha descrito, la trayectoria 'natural' de los rayos de una fibra (guías ópticas) se deforma preferentemente mediante elementos ópticos, para lograr un punto de iluminación o un punto de medición con las características deseadas (tamaño y homogeneidad del punto, ángulo de apertura de la trayectoria de los rayos). Para el diseño han de aplicarse las siguientes consideraciones:

- 15 El rayo de iluminación se refleja geoméricamente (es decir de manera dirigida) en la superficie límite interior (en caso dado con revestimiento antirreflectante) de la ventana de medición y en la superficie límite de la ventana de medición situada en el lado de la muestra. En la métrica de colores, el ángulo de reflexión se denomina ángulo de brillo. Estos reflejos no contienen ninguna información sobre la reflexión difusa de la muestra.

20 Cuando los pigmentos metálicos y de efecto están alineados paralelamente a la ventana de medición (análogamente a una alineación paralela a la superficie de una laca aplicada), se produce una dispersión anisótropa que puede ser más o menos pronunciada en un amplio margen. La reflexión difusa máxima se produce también en el ángulo de brillo, es decir que la reflexión de la superficie límite y de los pigmentos se superponen en el ángulo de brillo. Con ángulos mayores con respecto al ángulo de brillo, la reflexión difusa disminuye en todas las direcciones, pero no en igual medida.

25 En cambio, los reflejos tienen exactamente la sección transversal del rayo y el ángulo de apertura de la iluminación. Gracias a ello, es posible suprimirlos mediante una observación correspondientemente selectiva en cuanto al ángulo y medir la reflexión difusa de la muestra (que contiene partículas no isométricas) cerca del brillo. En la métrica de colores en seco (estado actual de la técnica), por regla general se trata de un ángulo de 15° del brillo hacia la iluminación. En principio son posibles cualesquiera ángulos pequeños, pero no exactamente de 0°. Técnicamente es conveniente realizar ángulos a partir de aproximadamente 5° alejándose del ángulo de brillo (independientemente de en qué dirección).

30 Además se mide también con ángulos mayores con respecto al brillo y también con ángulos de iluminación más inclinados (menores) o menos inclinados (mayores). Se ha de procurar siempre que el punto de iluminación o el punto de medición ampliado por el ángulo plano de incidencia quede aún en la zona de medición adecuada para ello.

35 Además, como ya se ha descrito, en la medición en muestras líquidas, preferentemente utilizando un cristal plano, el campo angular fácil de manejar está limitado también por las reflexiones que aumentan con ángulos planos (hasta la reflexión total).

Más abajo se ofrecen ejemplos de ángulos convenientes.

40 Por consiguiente, en general es necesario optimizar la gran dinámica entre los ángulos de observación cercanos al brillo y lejanos al brillo (denominada FLOP), que pueden alcanzar el factor 200, mediante una adaptación variable o fija de la intensidad (con filtros, amortiguadores y/o cristal de dispersión) de los distintos canales, para lograr en todos los canales una buena modulación. Como alternativa o adicionalmente, la medición puede realizarse con dos o más tiempos de integración diferentes, vigilándose entonces la fuente de luz preferentemente mediante dos o más trayectorias de rayos de observación diferentes, para medir la intensidad de referencia con una modulación suficiente. Una posible realización

45 consiste en varias fibras de referencia paralelas con espectrómetros propios y otra alternativa consiste en varias fibras de referencia paralelas con obturadores propios, que a continuación se reúnen en un espectrómetro.

Las realizaciones aquí descritas pueden mejorarse en su comportamiento diafónico si el lado de la ventana de medición opuesto al producto se dota de un revestimiento antirreflectante, lo que es preferente. Esto también resulta ventajoso para minimizar las reflexiones en los ángulos de observación planos.

50 En el sensor de reflexión difusa según la invención pueden concebirse en principio distintas disposiciones de fibras. El técnico en la materia puede determinar disposiciones de fibras preferentes en base a los siguientes criterios, teniendo en cuenta que la muestra líquida contiene partículas no isométricas:

A) Sensibilidad a la luz: repercute en el tiempo de integración necesario del sensor. Dado que la potencia luminosa de la lámpara es limitada, así como el diámetro de las fibras y también la sensibilidad del sensor, son típicos tiempos de integración entre 50 y 2.000 ms. Son deseables tiempos de integración entre 100 y 600 ms. Los tiempos de integración

superiores a 2.000 ms son desfavorables, ya que en este caso aumenta la proporción de corriente oscura y también el error de la señal. El mayor tiempo de medición resultante (tanto más cuando la medida se repite varias veces para minimizar el error) es desfavorable. El enfriamiento del sensor para reducir la corriente oscura es muy costoso.

5 B) Estabilidad: es especialmente preferente una reproducibilidad de un 0,05 a un 0,2% de la reflexión difusa. Dependiendo del color, esto corresponde a un dE de 0,02 a 0,08 (con los sensores de reflexión difusa conocidos en el estado actual de la técnica en la medida de muestras líquidas se logra una reproducibilidad de un 1 a un 10%). La escala de tiempo es aquí del orden de minutos, es decir la variación entre dos medidas consecutivas (con el mismo producto, o en comparación con el tipo de producto), o el intervalo temporal entre dos calibrados (por ejemplo 24 horas), así como la estabilidad a largo plazo por un calibrado reiterado. Como factores críticos pueden mencionarse aquí el envejecimiento de los elementos ópticos y las fibras, desplazamientos mecánicos, encogimiento e hinchamiento de los materiales, procesos de fluencia y fatiga por cargas térmicas variables, repetibilidad de los posicionamientos mecánicos durante el calibrado, envejecimiento y sustitución de la fuente de luz y desgaste de la superficie en contacto con el producto. Frente a estos factores, las diferentes geometrías no muestran la misma sensibilidad.

15 C) Atenuación de diafonía: Se refiere por una parte a la cantidad de luz que llega de la fuente de luz a la fibra receptora de forma incontrolada, con un producto idealmente negro apoyado en el cristal frontal (ventana de medición), en relación con la cantidad de luz que devuelve el blanco de referencia (100%, por ejemplo patrón blanco, pasta blanca). Aquí pueden lograrse proporciones desde un 10% (10^{-1}) hasta un 0,01% (10^{-4}) o mejores. Los productos oscuros presentan aproximadamente un 1% de reflexión difusa. El fondo puede sustraerse por cálculo, pero esto afecta a la precisión. Se prefieren atenuaciones de diafonía a partir de un factor de 30, preferentemente a partir de un factor de 100, por debajo de la reflexión difusa del producto. Por otra parte se refiere también a la 'resolución' del *flop*, es decir que la luz dispersada en una dirección no debe llegar por reflexión incontrolada a las ópticas de fibras que han de detectar la luz procedente de otro campo angular.

25 D) Dependencia de la concentración: La métrica de colores para lacas y preparaciones de pigmentos es independiente de la concentración de los pigmentos dentro de ciertos límites. Esto es válido siempre que el espesor de capa comprobado sea cubriente. En los colorímetros convencionales no existe dependencia de la concentración dentro del intervalo de aplicación usual en el caso de los productos cubrientes, es decir que la reflexión difusa no depende de la profundidad de penetración. Sorprendentemente algunas de las geometrías aquí descritas muestran una dependencia de la concentración en algunas zonas.

30 En general, la disposición de fibras (geometría de reflexión difusa) se configura fijando un elemento frontal como punto de inicio de una disposición óptica. En el sensor de reflexión difusa según la invención, el elemento frontal es la ventana de medición. En general, son determinantes el material, el índice de refracción, el espesor y la planitud de la ventana de medición. En general, son convenientes espesores para la ventana de medición de entre 1 y 20 mm, preferentemente entre 4 y 10 mm y con especial preferencia entre 6 y 8 mm. El diámetro está preferentemente entre 40 y 100 mm y con especial preferencia entre 50 y 80 mm. Como materiales son adecuados todos los materiales ópticamente transparentes, por ejemplo vidrio (cuarzo), piedras semipreciosas (zafiro) o diamante. En esta serie resulta favorable una dureza creciente y desfavorable el precio creciente y el índice de refracción creciente (más reflejos). Para todos resulta ventajoso un revestimiento antirreflector interno. La apotema de la ventana de medición (de la placa) constituye un sistema de referencia (eje de la placa).

40 En una forma de realización del sensor de reflexión difusa según la invención se ilumina sólo en un ángulo y se mide en varios ángulos de reflexión difusa, preferentemente tres a siete ángulos. Con especial preferencia se mide simultáneamente con varios, preferentemente tres a siete, espectrómetros, así como un espectrómetro para referenciar la fuente de luz. Es decir que, en una forma de realización, la óptica de fibras presenta en el sensor de reflexión difusa según la invención una fibra de iluminación y varias, preferentemente tres a siete, fibras de recepción.

45 Todas las fibras asignadas a una dirección de iluminación (fibras de recepción, fibras de iluminación) se hallan en un plano perpendicular sobre la ventana de medición, ya que la alineación se realiza de manera paralela a la ventana de medición. Así pues, a diferencia de lo que ocurre en un sensor de reflexión difusa para pigmentos isométricos, este plano no puede inclinarse hacia la ventana de medición para mejorar la atenuación de diafonía. Por ello, ésta se ajusta únicamente limitando el ángulo de apertura y reduciendo el reflejo interno. Lo que sí puede elegirse libremente es el ángulo de este plano con relación a la dirección de flujo. Es preferente un ángulo de 90° (es decir transversal), ya que con éste se estira el punto de medición o el punto de iluminación transversalmente a la dirección de flujo y de este modo el borde de cizallamiento puede mantenerse corto.

En la Figura 4 se muestra un ejemplo de una óptica de este tipo y en la Figura 5 un ejemplo de la trayectoria de los rayos correspondiente.

Figura 4: Óptica, con una iluminación en un ángulo y una medición en varios ángulos de reflexión difusa

En esta figura:

			Ángulo con relación al brillo	Ángulo con relación a la vertical
	B	Iluminación	90°	45°
	G	Brillo	0°	-45°
	E1	Recepción 1	15°	-30°
	E2	Recepción 2	25°	-20°
	E3	Recepción 3	45°	0°
	E4	Recepción 4	75°	30°
	E5	Recepción 5	105°	60°
W	Ventana de medición			
S	Vertical con relación a la placa/a la ventana de medición			
5	O	Eje óptico		
	P	Flujo de producto		
	alfa	Ángulo entre el eje óptico y el flujo de producto		

Figura 5: Trayectoria de los rayos con una iluminación en un ángulo y una medición en varios ángulos de reflexión difusa

10 En esta figura:

			Ángulo con relación al brillo	Ángulo con relación a la vertical
	B	Iluminación	90°	45°
	G	Brillo	0°	-45°
	E1	Recepción 1	15°	-30°
	E2	Recepción 2	25°	-20°
	E3	Recepción 3	45°	0°
	E4	Recepción 4	75°	30°
	E5	Recepción 5	105°	60°
F	Foco			
P	Flujo de producto			
L	Lente			
GF	Fibra de vidrio			

15 De aquí se desprende que preferentemente se ilumina en un ángulo de 45° con relación a la vertical y se observa en distintos ángulos, esto es entre -40° y -30° (cerca del brillo especular), en un intervalo de -20° a +30°, pero también en ángulos relativamente planos como entre 55° y 65°. Además, para lograr una gran resolución angular resulta ventajoso ajustar el campo angular de apertura de las fibras de $\pm 12^\circ$ mediante ópticas a un máximo de ± 5 , preferentemente un máximo de ± 2 o inferior. Con fibras corrientes dentro de un intervalo de 100 a 800 μm y lentes usuales de 10-15 mm de diámetro (intervalo de 2 a 40 mm), pueden lograrse puntos de medición entre 1 y 10 mm, lo que es compatible con la utilización de la hendidura de cizallamiento necesaria.

20

En otra forma de realización preferente, la medición de la reflexión difusa se realiza en distintos (varios) ángulos de iluminación. Así pues, el sensor de reflexión difusa según la invención presenta un dispositivo de medición multiangular, pudiendo medirse la reflexión difusa en varios ángulos de iluminación (sensor de reflexión difusa multiangular).

25 En la realización de varios ángulos de iluminación, en una célula de análisis puede ser necesario, por motivos de falta de espacio, dar a cada dirección de iluminación un plano propio, es decir distintos ángulos con relación a la dirección de flujo. En este caso resulta ventajoso que la dirección de flujo constituya la bisectriz con respecto a ambos planos. Los ángulos se hallan ventajosamente en un intervalo de $\pm 20^\circ$ a $\pm 70^\circ$ y con especial preferencia de $\pm 50^\circ$ a $\pm 60^\circ$.

En la Figura 6 se representa un ejemplo de una óptica de este tipo.

30

Figura 6: Óptica con una iluminación en varios ángulos de iluminación

En esta figura:

		Ángulo con relación al brillo	Ángulo con relación a la vertical
	Grupo de observación 1		
	B.1 Iluminación	90°	45°
	G.1 Brillo	0°	-45°
	E1.1 Recepción 1	15°	-30°
	E2.1 Recepción 2	25°	-20°
	E3.1 Recepción 3	45°	0°
	E4.1 Recepción 4	75°	30°
	E5.1 Recepción 5	105°	60°
	Grupo de observación 2		
	B.2 Iluminación	120°	60°
	G.2 Brillo	0°	-60°
	E1.2 Recepción 1	15°	-45°
	E2.2 Recepción 2	25°	-35°
	E3.2 Recepción 3	45°	-15°
	E4.2 Recepción 4	75°	15°
	E5.2 Recepción 5	105°	45°
	W Ventana de medición		
	S Vertical con relación a la placa/a la ventana de medición		
5	O1 Eje óptico grupo de observación 1		
	O2 Eje óptico grupo de observación 2		
	P Flujo de producto		
	alfa1 Ángulo entre el eje óptico 1 y el flujo de producto		
	alfa2 Ángulo entre el eje óptico 2 y el flujo de producto		

10 A continuación se discuten algunas formas de realización particularmente ventajosas de un diseño de un sensor de reflexión difusa con el que se realizan varios ángulos de iluminación (y varios ángulos de recepción).

I. Para efectuar una medición de muestras líquidas que contienen partículas no isométricas en distintos ángulos de iluminación, es posible medir en varias células de medida provistas en cada caso de un sensor de reflexión difusa por las que la muestra pasa paralela o secuencialmente.

15 II. Sin embargo, resulta más económico realizar varios ángulos de iluminación en una célula de medida (sensor de reflexión difusa), es decir con una única unidad óptica. Esto es posible con varias fuentes de luz individuales o múltiples (preferentemente tosas ellas incluyendo obturadores) y un número correspondiente de trayectorias de recepción y espectrómetros. Aquí puede evitarse una prolongación considerable del tiempo de medición efectuando las mediciones de manera que todos los espectrómetros determinen su corriente oscura simultáneamente. En otras formas de realización es posible disponer las trayectorias de la luz en varios planos – que se corten – y/o utilizar receptores individuales.

También es posible conectar secuencialmente distintos caminos de iluminación con diferentes ángulos y medir en un ángulo de observación, o combinaciones de estos métodos.

25 En un dispositivo de medición multiangular según la invención son concebibles en principio distintas variantes, por ejemplo desde ángulos de iluminación <45° hasta ángulos de iluminación de como máximo 65° (con relación a la vertical), preferentemente como máximo de 60°, y ángulos de las fibras de recepción desde aproximadamente 10° con relación al brillo hasta como máximo de 65° (con relación a la vertical), preferentemente como máximo de 60°.

Teniendo en cuenta estas relaciones, el técnico en la materia puede determinar fácilmente de manera experimental los valores óptimos para una aplicación.

30 En general, para conectar los guías de ondas ópticos (= fibras) a la fuente de luz y el detector se utilizan clavijas SMA comerciales.

En una forma de realización especialmente preferente, el dispositivo de medición fotométrico según la invención, preferentemente un sensor de reflexión difusa, presenta adicionalmente al menos una de las siguientes características:

35 ac) detrás de la lámpara está dispuesto un filtro compensador, que linealiza el espectro de la lámpara de manera que la diferencia entre la mayor intensidad y la menor intensidad de la luz emitida por la lámpara sea lo más pequeña posible, por ejemplo como máximo un factor 4,

ad) detrás de la lámpara – si se emplea un filtro compensador – entre la lámpara y el filtro compensador están dispuestos un filtro supresor de infrarrojos, un condensador y un cristal de dispersión,

ae) los guiondas ópticos se conducen por unos tubos flexibles de protección y se soportan en toda su longitud en un armazón soporte,

af) el conductor de referencia se conduce mediante un elemento distanciador preciso con un cristal de dispersión incorporado y se amortigua de manera definida.

- 5 Las distintas características según ac), ad), ae y af) se han precisado ya más arriba. Con especial preferencia, el dispositivo de medición fotométrico según la invención, preferentemente un sensor de reflexión difusa, presenta adicionalmente al menos las características ac) y ad), con muy especial preferencia al menos las características ac), ad) y ae) y particularmente las características ac), ad), ae) y af).

b) *Unidad de análisis de muestras (B)*

- 10 La unidad de análisis de muestras comprende una ventana de medición y una célula de análisis de muestras con una célula de flujo tridimensional.

En general, la ventana de medición es una placa plana. Materiales adecuados para la placa plana son todos aquellos ópticamente transparentes, por ejemplo vidrio (cuarzo), piedras semipreciosas (zafiro) y diamante. En general, la placa plana tiene un espesor de 1 a 20 mm, preferentemente de 4 a 10 mm y con especial preferencia de 6 a 8 mm, y un diámetro 40 y 100 mm, preferentemente entre 50 y 80 mm. La placa plana se encaja en un bloque, preferentemente un bloque metálico, por ejemplo de titanio o acero inoxidable, que resista a la presión y los disolventes. Para ello, por ejemplo la placa plana se pega o se inserta en el bloque con otra técnica de unión. En una forma de realización de la presente invención, se metaliza con oro una placa plana de zafiro para lograr una inserción resistente a la presión y los disolventes. La ventana de medición misma sobresale preferentemente algunos μm , en general entre 0 y 100 μm , preferentemente entre 0 y 50 μm y con especial preferencia entre 10 y 20 μm . Generalmente, la ventana de medición está en posición vertical, de manera que es posible llenar fácilmente la unidad de análisis de muestras con la muestra líquida que contiene partículas no isométricas y que previamente ha pasado por la célula de flujo tridimensional, y descargar fácilmente los disolventes. La ventana de medición es preferentemente circular. El bloque metálico preferentemente incluye un borde de goteo, para, en este punto, generar de manera encauzada gotas de las muestras líquidas empleadas, con el fin de que éstas no alcancen puntos sensibles del sensor de reflexión difusa.

En el otro lado de la ventana de medición (es decir en el lado de la ventana de medición opuesto a la unidad óptica) se dispone la célula de análisis de muestras por el método de apretarla contra la ventana de medición, de manera que entre la ventana de medición y la célula de análisis de muestras se forma una hendidura que debe atravesar una preparación líquida de pigmentos a medir, produciéndose en el paso a través de la hendidura un cizallamiento de la muestra. El cizallamiento se logra preferentemente haciendo que la pérdida de presión en la hendidura sea preferentemente de 0,1 a 3 bar en 1 a 15 mm de longitud y con especial preferencia de 0,5 a 1,5 bar en 2 a 8 mm de longitud. Gracias a que la célula de análisis de muestras se aprieta contra un lado de la ventana de medición (y puede desmontarse), la unidad óptica, y en caso dado la ventana de medición, resulta fácil de limpiar y calibrar.

La célula de análisis de muestras es preferentemente un bloque a partir del cual se obtiene el volumen de flujo tridimensional arriba descrito o que se ha creado mediante los métodos de fabricación arriba descritos.

Una dimensión particularmente importante es la altura de la hendidura de cizallamiento, es decir la altura de la zona de medición. Esta dimensión influye en tres importantes características:

- i) El grado de alineación (medidas de la zona de medición, véase discusión de las medidas a, b, c, n, m)
- ii) La sollicitación a cizallamiento (mantenimiento de la limpieza de la ventana de medición, la pérdida de presión es proporcional a la viscosidad de la muestra y a la longitud de la zona de medición, y aproximadamente inversamente proporcional al cuadrado de la altura de la hendidura)
- iii a) En las mediciones en reflexión difusa no es necesario que el espesor de capa sea cubriente, pero es más fácil y exacto si se observa esta condición límite (como también es habitual en la métrica de colores en seco). El poder cubriente es preferentemente > 96% y con especial preferencia > 99%. Dependiendo de las características de la muestra, resultan de ello los espesores de capa mínimos (y con ello la altura de la hendidura). En la mayoría de los productos, éstos están entre 0,2 y 2,5 mm, en la mayoría de los casos entre 0,5 y 1,5 mm.
- iii b) En las mediciones en transmisión, la capa debe ser tan delgada que aún pueda atravesarla una cantidad de luz fácil de manejar. Para el análisis de imagen o el contador de extinción debería pasar más de un 50% de la luz; para mediciones de transmisión integrales, la capa de transmisión (y con ello la altura de la hendidura) debería estar entre 0,02 y 0,5 mm, preferentemente entre 0,05 y 0,2 mm. El límite superior no es crítico, pero en cambio el límite inferior sí, ya que espesores de capa inferiores a 0,05 mm son difíciles de manejar.
- iii c) En otras medidas, en general la capa puede diseñarse según los criterios 1 y 2.

Así, en general la altura de la hendidura está entre 0,05 y 5 mm, preferentemente entre 0,2 y 2,5 mm y con especial preferencia entre 0,5 y 1,5 mm.

5 Según la presente invención, la muestra líquida que contiene partículas no isométricas se conduce hasta la hendidura de cizallamiento (= zona de medición) en una conducción especial del flujo. Esta conducción especial del flujo se logra haciendo que la muestra líquida atraviese una zona de expansión tridimensional según la presente solicitud y una zona de medición subsiguiente (hendidura de cizallamiento). Mientras las atraviesa, se realiza una alineación de las partículas en dos direcciones ortogonales entre sí, que se extienden ambas paralelas a la ventana de medición. En este proceso, un elemento fluido de la muestra líquida con las medidas a, b y c se transforma en un elemento fluido con las medidas a x n, b/(n x m) y c x m, siendo "a" la anchura, "b" la altura y "c" la longitud del elemento fluido y siendo "n" y "m" constantes que dependen de la geometría de la célula de flujo y que son números positivos > 1. Más arriba se han mencionado ya formas de realización preferentes de la célula de flujo tridimensional y valores para n y m. En la selección de las secciones transversales y los coeficientes de expansión (a, b, c, n, m) debe ajustarse a una hendidura de cizallamiento (=zona de medición) adecuada.

15 En la Figura 7 se representa una forma de realización preferente de un sensor de reflexión difusa con una unidad de análisis de muestras para medir la reflexión difusa en muestras líquidas que contienen partículas no isométricas, que comprende la ventana de medición y la célula de análisis de muestras con célula de flujo tridimensional, así como un soporte para la óptica de fibras de la unidad óptica.

Figura 7: Sensor de reflexión difusa con célula de flujo tridimensional para medir muestras líquidas que contienen partículas no isométricas

20 En esta figura:

- 1 Placa de asiento (placa de montaje)
- 2 Soporte de ventana de medición
- 3 Ventana de medición
- 4 Abertura para el sistema de fibras
- 25 5 Borde de goteo
- 6 Cuerpo base de la célula de producto
- 7 Salida de producto
- 8 Admisión de producto con forma tridimensional especial para la alineación
- 9 Hendidura de cizallamiento

30 La estanqueidad de la célula de análisis de muestras en relación con la unidad óptica puede realizarse según todos los métodos conocidos por el técnico en la materia. El considerable cizallamiento del producto en la hendidura de cizallamiento es un factor esencial tanto para obtener un estado definido de la muestra, esto es mediante este cizallamiento se disuelven posibles aglomerados por ejemplo de partículas de pigmento, como para lograr una autolimpieza de la ventana de medición, que gracias al fuerte cizallamiento de la muestra es liberada continuamente de partículas que en su caso hayan quedado adheridas a la ventana de medición.

35 Una ventaja particular de esta autolimpieza de la ventana de medición es que está activa también durante la medición, de manera que no es necesario conectar y desconectar con frecuencia el sensor de reflexión difusa para su limpieza. Sólo cuando, en caso de productos especiales, la autolimpieza no es suficiente, puede realizarse adicionalmente una limpieza mecánica de la ventana de medición, por ejemplo introduciendo un medio de limpieza, preferentemente una tira de teflón, por la hendidura.

40 Para mantener un estado definido de la muestra y lograr así datos de medición comparables, es necesario un cizallamiento constante de la muestra. Éste se realiza preferentemente vigilando continuamente la presión de entrada, es decir la presión en el punto en que la preparación líquida de pigmentos entra en la hendidura.

45 La vigilancia de la presión es necesaria para garantizar un cizallamiento definido en el sitio de medición. Si ésta está asegurada con otras medidas (por ejemplo capacidad de bombeo, viscosidad y anchura de la hendidura conocidas), puede prescindirse de medir la presión. En caso de medirse la presión, existen diversas variantes, por ejemplo configuración en T, configuración en V, medida con un sensor de presión por el que pase la muestra, así como taladro en la célula de producto. El diseño de las configuraciones mencionadas ya es conocido por el técnico en la materia. El criterio de elección es una medición suficientemente exacta de las relativamente pequeñas presiones, la insensibilidad a fluctuaciones de la presión (por ejemplo si el producto se impele con una bomba pulsante) y la facilidad de lavado (sin espacios muertos) o al menos de limpieza.

50 En una forma de realización especialmente preferente del sensor de reflexión difusa según la invención, se instala un manómetro en una cámara de medición de muy pequeño volumen y se protege con una lámina de teflón muy delgada contra la penetración de las preparaciones líquidas de pigmentos empleadas como muestra. En una forma de realización preferente, el tubo de admisión está orientado hacia arriba, de manera que, con un aumento de la presión de

hasta 2 bar aún no pueda entrar producto en la cámara de medición. De este modo, si se cambia la muestra sólo es necesario renovar el tubo flexible.

En otra realización especialmente preferente se monta un sensor de presión enrasado en la superficie plana del volumen de entrada, detrás del rectificador de flujo.

- 5 El ajuste de la presión de entrada depende, entre otras cosas, del poder cubriente y de la viscosidad de la preparación líquida de pigmentos empleada como muestra. Si, por ejemplo, se emplea como muestra una laca no muy cubriente, es necesario elegir una célula de producto con una hendidura de medición mayor que si se emplea una laca más cubriente. En tal caso se habrá de ajustar de nuevo la pérdida de presión.

- 10 En el sensor de reflexión difusa según la invención, la célula de análisis de muestras puede desmontarse y sustituirse por muestras sólidas, por ejemplo chapas, láminas, superficies de plástico o un patrón de calibrado. Con este fin, la unidad de análisis de muestras incluye preferentemente además un soporte para muestras que presentan una superficie sólida. Por tanto, el sensor de reflexión difusa según la invención permite efectuar medidas tanto en húmedo como en seco. Así, es posible, por ejemplo, comparar una muestra sólida y una muestra líquida de un producto, por ejemplo una laca. Así pues, el sensor de reflexión difusa según la invención permite una comparación sencilla de mediciones en húmedo y en seco.

En la Figura 8 se representa un ejemplo de un sensor de reflexión difusa para medir muestras sólidas (célula de chapa) y en la Figura 9 un ejemplo de un sensor de reflexión difusa para medir un patrón de calibrado (célula de referencia).

Figura 8: Sensor de reflexión difusa para la medición de muestras sólidas

En esta figura:

- 20 1 Placa de asiento (placa de montaje)
 2 Soporte de ventana de medición
 3 Ventana de medición
 4 Abertura para el sistema de fibras
 5 Borde de goteo
 25 6 Distanciador
 7 Muestra sólida
 8 Elemento elástico
 9 Elemento de apriete
 10 Barras de guía

30 *Figura 9: Sensor de reflexión difusa para la medición de un estándar de calibrado*

- 1 Placa de asiento (placa de montaje)
 2 Soporte de ventana de medición
 3 Ventana de medición
 4 Abertura para el sistema de fibras
 35 5 Borde de goteo
 6 Cuerpo base de la célula de referencia
 7 Distanciador
 8 Patrón de referencia
 9 Sistema de apriete variable

- 40 Por consiguiente, otra característica preferente del sensor de reflexión difusa según la invención es que la célula de análisis de muestras es desmontable. La célula de análisis de muestras puede desmontarse fácilmente y la parte del sensor de reflexión difusa que queda tras el desmontaje de la célula de análisis de muestras es adecuada para medir muestras sólidas (medición en seco), sin que sea necesario realizar modificaciones en la parte del sensor de reflexión difusa que queda tras el desmontaje de la célula de análisis de muestras.

- 45 Como soporte para las muestras que presentan una superficie sólida (= muestras sólidas), por ejemplo chapas, láminas, plásticos o un patrón de calibrado, resulta adecuado cualquiera de los soportes conocidos por el técnico en la materia. La muestra sólida está soportada preferentemente por unas barras de guía, apretada contra la ventana de medición por un elemento de apriete y alojada de forma elástica mediante un elemento elástico.

c) Unidad de control de sistema (C)

- 50 La unidad de control de sistema comprende detectores para el registro de datos de medición y un aparato de evaluación conectado a los mismos. Los detectores son preferentemente espectrómetros de diodos en fila monolíticos con óptica de fibras que permiten una resolución de al menos 15 bit.

Pueden emplearse todos los detectores conocidos por el técnico en la materia, pero son preferentes los espectrómetros de diodos en fila monolíticos acoplados con óptica de fibras, ya que son muy robustos y tienen gran estabilidad de señal. Deben tener una resolución alta dentro de lo posible, al menos de 10 bit, preferentemente a partir de 12 bit y con especial preferencia a partir de 15 bit.

- 5 En una forma de realización especialmente preferente del sensor de reflexión difusa, todas las unidades del sensor de reflexión difusa, es decir la unidad óptica, la unidad de análisis de muestras y la unidad de control de sistema, están alojadas en una carcasa común, donde preferentemente se lleva a cabo una ventilación y disipación del calor regulada por termostato, con especial preferencia mediante agua de refrigeración (refrigerador/ventilador). Preferentemente se trata de una carcasa móvil que pueda transportarse fácilmente al lugar de empleo, por ejemplo una carcasa sobre rodillos. La carcasa se dota de regulación de temperatura, ya que una temperatura constante mejora la precisión de la medida. Independientemente, también puede ser necesario observar ciertas tolerancias en la temperatura del producto, ya que existe la posibilidad de una fuerte evaporación de los disolventes, sensibilidad al calor y efectos termocrómicos. Al mismo tiempo, se evitan cargas variables que podrían causar alteraciones mecánicas. Con la carcasa se evita además el contacto con los guías ópticos y otros elementos del sensor de reflexión difusa y se garantiza la impermeabilidad a la luz. Por consiguiente, mediante la carcasa común se logra un aumento de la precisión de medida del sensor de reflexión difusa.

- 20 Una forma de realización preferente de la unidad de control iguala las luminosidades de las distintas señales ópticas (referencia, medición) empleando al menos un amortiguador óptico para modular los espectrómetros de igual manera y por ello al máximo. Esto optimiza la precisión de la medición. Estos amortiguadores deben mantener constante la amortiguación ajustada y preferentemente están provistos de una regulación continua y con especial preferencia de un accionamiento de precisión electromecánico o piezoeléctrico. Los amortiguadores tienen una entrada para la óptica de fibras y una salida al espectrómetro. Pueden configurarse a partir de obturadores, distanciadores, cristales de dispersión, filtros de conversión y filtros neutros, habiendo de prestar atención a la estabilidad y la conservación de una iluminación completa de la abertura.

- 25 En las Figuras 10a y 10b se representa una forma de realización especialmente preferente de un amortiguador.

Figura 10: Forma de realización preferente de un amortiguador

Figuras 10a (vista superior arriba) y 10b (vista lateral)

En estas figuras:

- 30 1 Hembrilla SMA recepción
 2 Cuerpo base
 3 Cristal de dispersión (opcional)
 4 Filtro neutro (opcional)
 5 Filtro de conversión (opcional)
 35 6 Hembrilla SMA emisor
 7 Dispositivo de sujeción
 8 Émbolo
 9 Barras de guía (opcional)
 10 Carro (opcional)
 11 Barra de accionamiento (opcional)
 40 12 Soporte de motor (opcional)
 13 Motor (opcional)

En la Figura 11 se representa un sistema para medir la reflexión difusa preferente.

Figura 11: Sistema para medir la reflexión difusa preferente

Figuras 11a (vista lateral) y 11b (vista delantera)

- 45 En estas figuras:

- 1 Fuente de luz
 2 Espectrómetro con amortiguador óptico (número: 1-máximo 8) y amplificador
 3 Refrigerador
 4 PC con convertidor AD (analógico/digital)
 50 5 Bomba
 6 Célula de flujo
 7 Ventana de medición
 8 Soporte de fibras

- 9 Fibras, preferentemente fibras de vidrio (el número de las fibras puede ser mayor que el representado en la figura)
- 10 Medición de presión
- 11 Recipiente
- 5 12 Agitador, por ejemplo agitador magnético
- 13 Carcasa móvil
- 14 Agua de refrigeración

Espectrómetro 1-máximo 8 (véase 2 en la Figura 11) significa que cada trayectoria de la luz a medir tiene un detector espectral (espectrómetro) propio.

- 10 - Trayectoria 1 normalmente referencia directa de la lámpara
- Trayectoria 2 primer ángulo de reflexión difusa
- Trayectoria 3 segundo ángulo de reflexión difusa
- Trayectoria 4 tercer ángulo de reflexión difusa
- Trayectoria 5

15 En la Figura 12 se representa en general la disposición de medición de un sensor de reflexión difusa multiangular de flujo orientado de alta precisión y en la Figura 13 se representa la óptica con una iluminación en un ángulo y una medición en varios ángulos en forma del llamado "FLOMAC-Dome". Flomacs significa aquí "flow oriented multi angle colour sensor".

20 *Figura 12: Disposición de medición general de un sensor de reflexión difusa multiangular de flujo orientado de alta precisión (FLOMAC)*

En esta figura:

- 1 Vigilancia de presión
- 2 Espectrómetro
- 3 FLOMAC-Dome
- 25 4 Célula FLOMAC
- 5 Agitador
- 6 Recipiente
- 7 Bomba

Figura 13: Óptica con una iluminación en un ángulo y una medición en varios ángulos; "FLOMAC-Dome"

30 En esta figura:

- 1 Recepción -15°
- 2 Espectrómetro
- 3 Recepción 15°
- 4 Recepción 25°
- 35 5 Recepción 45°
- 6 Recepción 75°
- 7 Iluminación
- 8 Recepción 105°
- 9 FLOMAC-Dome
- 40 10 Célula FLOMAC

La máxima precisión de medición del sensor de reflexión difusa se alcanza cuando se cumplen todas las características mencionadas. Así, con el sensor de reflexión difusa según la invención para medir muestras líquidas con partículas no isométricas, especialmente preparaciones líquidas de pigmentos con partículas no isométricas, pueden alcanzarse precisiones de medición absolutas muy altas, en general entre < 0,5 y 0,05 dE, lo que se logra mediante una precisión de medición absoluta de un 0,1% de los datos de medición brutos (intensidades de reflexión difusa). En comparación de medición absoluta de un 0,1% de los datos de medición brutos (intensidades de reflexión difusa). En comparación con esto, en las mediciones de superficies pigmentadas sólidas (mediciones en seco) según el estado actual de la técnica se alcanzan precisiones de medición absolutas de 0,1 dE. Así pues, el sensor de reflexión difusa según la invención es adecuado para sustituir a las costosas mediciones en seco en el campo de la medición de muestras con partículas no isométricas. Esto se logra mediante la característica del sensor de reflexión difusa según la invención, así como mediante la célula de flujo según la invención.

Antes de comenzar las medidas es necesario calibrar el sensor de reflexión difusa. Esto puede realizarse en principio por cualquiera de los métodos conocidos por el técnico en la materia. Para el calibrado del sensor de reflexión difusa se utiliza preferentemente un cristal blanco, ya que éste es considerablemente menos propenso a ensuciarse que una superficie mate como las empleadas habitualmente. Frente a la superficie mate, el cristal tiene la ventaja de que no envejece y siempre es posible limpiarlo de nuevo de manera definida. La reflexión del cristal no es crítica, ya que el

sensor de reflexión difusa suprime el brillo. Para el calibrado se desmonta la célula de análisis de muestras del sensor de reflexión difusa.

5 En una forma de realización preferente, el cristal blanco (cristal de calibrado) se conduce hacia la ventana de medición en un soporte de precisión situado en las barras de guía que habitualmente, en una forma de realización preferente, soportan la unidad de análisis de muestras, y se posiciona con espigas de ajuste. Para lograr una distancia definida y reproducible del cristal blanco con respecto a la ventana de medición se utiliza un distanciador. Resulta ventajoso ajustar éste a valores entre 50 y 500 μm , con especial preferencia a aproximadamente 100 μm . El cristal y el distanciador están alojados de forma elástica, preferentemente mediante un sistema de apriete variable, por ejemplo por medio de una fuerza elástica o de un elastómero, de manera que siempre se apoyen en la ventana de medición de forma plana y con una fuerza de apriete definida. La reproducibilidad de este calibrado es de aproximadamente un 0,1%.

10 Otra ventaja del sensor de reflexión difusa según la invención es que este dispositivo permite también realizar mediciones, en particular mediciones comparativas, con superficies de muestras sólidas correspondientes, por ejemplo chapas y láminas, en lugar de las muestras líquidas con partículas no isométricas, si se sustituye la célula de análisis de muestras por estas muestras sólidas, por ejemplo chapas y láminas. Para ello pueden retirarse las barras de guía, en particular las barras de guía superiores. En la cabeza de medición (es decir ventana de medición con soporte) se dispone generalmente un distanciador. Sobre las barras inferiores se coloca una chapa, que es apretada contra la ventana de medición por un elemento de apriete guiado por estas barras. El apriete se realiza con una placa plana suspendida elásticamente del tamaño de la ventana de medición. Además, con fines comparativos pueden medirse también muestras sólidas y líquidas sin partículas no isométricas.

20 La posibilidad de medir con la misma óptica también muestras sólidas, por ejemplo chapas, a una distancia definida y con una alineación definida es una particularidad de la realización plana de la ventana de medición y de la célula de producto desmontable. Esta posibilidad permite un paso fácil de medidas en húmedo a medidas en seco.

Otro objeto de la presente solicitud es un procedimiento para medir la reflexión difusa de una muestra líquida que contiene partículas no isométricas, que comprende

25 i) formar una corriente de una muestra que contiene partículas no isométricas con un espesor definido y una alineación definida de las partículas de la muestra en dos ejes utilizando la célula de flujo tridimensional según la invención,

ii) irradiar la corriente de la muestra en uno o varios ángulos con radiación electromagnética emitida por una fuente de luz, interaccionando la radiación electromagnética con la muestra y reflejándose una parte de la radiación de forma difusa tras la interacción con la muestra,

30 iii) recibir y registrar la radiación reflejada de forma difusa como señal de reflexión difusa en varios ángulos,

iv) recibir y registrar una señal de referencia, siendo la señal de referencia la radiación electromagnética emitida por la misma fuente de luz que sirve para irradiar la corriente de la muestra y no interaccionando esta radiación electromagnética con la muestra,

registrándose la señal de reflexión difusa y la señal de referencia simultáneamente.

35 De este modo se logra que todas las señales, es decir las señales de reflexión difusa y la señal de referencia, se vean afectadas por las mismas fluctuaciones aleatorias. Esto se logra utilizando espectrómetros de diodos en fila monolíticos con óptica de fibras, que preferentemente permiten una resolución de al menos 15 bit y que se adaptan a la luminosidad existente con tiempos de integración entre 4 ms y 6.000 ms. Los valores medidos con tales espectrómetros de diodos en fila se refieren a un número de diodo y han de interpolarse a longitudes de onda fijas. Esta interpolación es muy exacta si se utiliza un *spline*, lo que es preferible. Sin embargo, para ello es necesario compensar previamente las diferencias de sensibilidad de los distintos diodos, ya que de lo contrario se producen sobreoscilaciones. Esta compensación se realiza dividiendo las señales mediante un patrón (pattern) característico del componente sensible antes de la interpolación.

45 Para formar la corriente de la muestra con un espesor definido y una alineación definida de las partículas de la muestra en dos ejes se emplea preferentemente una célula de flujo tridimensional según la presente solicitud. Más arriba se mencionan formas de realización preferentes de la célula de flujo y alineaciones preferentes de las partículas.

En una forma de realización preferente, el procedimiento según la invención se realiza con el sensor de reflexión difusa según la invención. Más arriba se mencionan formas de realización preferentes del sensor de reflexión difusa según la invención.

50 Otro objeto de la presente solicitud es la utilización del sensor de reflexión difusa según la invención para medir la reflexión difusa de una muestra líquida que contiene partículas no isométricas.

En la Figura 14 se muestran datos de medición referentes a la dependencia del *flop* ((luminosidad L en 15° menos luminosidad L en 75°)/luminosidad L en 45°) de la presión ajustada en la célula de flujo y por tanto la velocidad de flujo. Es decir que la Figura 14 se refiere al índice de *flop* de un pigmento metálico como función de la caída de presión en la célula de flujo tridimensional según la invención. En la Figura 14 se representan además, con fines comparativos, medidas individuales en chapas lacadas con una laca de efecto que contiene el pigmento metálico (la misma laca que la medida como muestra líquida), mediante el sensor de reflexión difusa según la invención para medir muestras sólidas, como se describe más arriba, y mediante un sensor de reflexión difusa según el estado actual de la técnica (MA 68 II; espectrofotómetro multiangular de X-Rite).

Figura 14: Índice *flop* de un pigmento metálico como función de la caída de presión en la célula de flujo tridimensional según la invención, más distintas mediciones individuales en chapas lacadas con una laca de efecto

Eje x: Presión p[bar]

Eje y: *Flop* (L15° - L75°)/L45°

Leyenda:

- 1 X-Rite chapa (chapa medida con un espectrómetro del estado actual de la técnica (MA 68 II; espectrofotómetro multiangular de X-Rite))
- 2 Dome chapa (chapa medida con un espectrómetro para medir muestras sólidas según la presente solicitud)
- 3 Dome líquido (muestra líquida medida con el espectrómetro para medir muestras líquidas según la invención)

Como se desprende de la Figura 14, a partir de una presión determinada, y por tanto de una velocidad de flujo determinada, se produce una alineación de los pigmentos metálicos no isométricos de la muestra líquida de manera correspondiente a la alineación de los pigmentos metálicos no isométricos en las chapas.

En la Figura 15 se muestran datos de medición referentes a la dependencia de la luminosidad del ángulo de reflexión difusa en relación con el brillo (ángulo alfa). Está representada una comparación de datos de medición en chapas lacadas medidas con un sensor de reflexión difusa del estado actual de la técnica (MA 68 II; espectrofotómetro multiangular de X-Rite), chapas lacadas medidas con el sensor de reflexión difusa para medir muestras sólidas según la invención, y muestras líquidas (de la misma laca con la que se han lacado las chapas) medidas con distintas formas de realización del sensor de reflexión difusa para medir muestras líquidas según la invención, teniendo la célula de flujo tridimensional diferentes diseños en las formas de realización.

Figura 15: Pigmento metálico medido con el Flomacs-Dome (= sensor de reflexión difusa según la invención) y el X-Rite (sensor de reflexión difusa del estado actual de la técnica; MA 68 II; espectrofotómetro multiangular de X-Rite) (iluminación en 45° con respecto a la vertical), medido en chapas y en una muestra líquida

Eje x: Ángulo de reflexión difusa en relación con el brillo alfa [°]

Eje y: Luminosidad L

Leyenda:

- 1 X-Rite chapa
- 2 Dome chapa
- 3 Célula simétrica Dome líquida
- 4 Célula asimétrica Dome líquida

Como se desprende de la Figura 15, todos los datos son comparables. Esto significa que las mediciones de las muestras líquidas proporcionan datos fiables y comparables relativos al comportamiento de partículas no isométricas en muestras sólidas.

En la Figura 16 se representan datos de medición de muestras líquidas que contienen pigmentos metálicos. Aquí, la reflexión difusa se mide en función de si se produce un flujo de la muestra líquida (bomba conectada) o no (bomba desconectada).

Figura 16: Reflexión difusa de pigmento metálico, medida con el sensor de reflexión difusa con célula de flujo tridimensional según la invención en función del flujo de la muestra líquida

Eje x: Tiempo t [s]

Eje y: Reflexión difusa R (a 600 nm)

Leyenda:

15° Ángulo de observación
100° Ángulo de observación

- 5 t1 Bomba desconectada
t2 Bomba conectada

En la Figura 16 puede verse claramente la variación de la reflexión difusa de la muestra cuando la bomba está desconectada, esto es cuando no se produce un flujo de la muestra y por tanto no se produce ninguna alineación de los pigmentos de efecto de aluminio no isométricos.

Así, el sensor de reflexión difusa según la invención puede emplearse por ejemplo en las siguientes aplicaciones:

10 1. Evaluación de propiedades de pigmentos con mezclas de ensayo

De manera similar a como puede caracterizarse por completo un pigmento isométrico comercial graduado con blanco y con negro, puede emplearse una mezcla de pigmento metálico o de efecto con blanco y con negro para caracterizar las propiedades *flop*.

15 2. Control de una instalación dosificadora

La ventaja – sustitución de la producción de planchas de ensayo lacadas, que requiere mucho tiempo, por una sencilla medición en húmedo – es aplicable también en el caso de la producción de lacas mediante la mezcla de distintos líquidos, por ejemplo con una instalación dosificadora. En este caso, para obtener el color deseado no se regula el proceso de dispersión, sino el proceso de dosificación.

20 3. Ajuste de color regulado automáticamente en la producción de laca

El ajuste de una laca a un color exacto, el 'matizado' (= adición de 'pigmentos auxiliares' para adaptar el color) se realiza actualmente con una toma de muestras manual, en caso dado aplicación, medición, adición de dispersiones de pigmentos, en orden repetitivo. Debido a la escasa exactitud de los aparatos de medición disponibles no es posible automatizar el proceso por medio de una medida de la reflexión difusa en línea. Un aparato de medición de la reflexión difusa a utilizar en línea abriría la posibilidad de un proceso de matizado controlado automáticamente.

25 4. Adaptación de color en una instalación de lacado

El color de la laca puede adaptarse también inmediatamente antes del lacado, integrando en la instalación de lacado una instalación dosificadora para pastas de color (véase Color-on-Demand, firma PPG) y realizando el control de la adición dosificada mediante una colorimetría de la laca líquida, que en este caso debería realizarse preferentemente en línea.

30 5. Control de cambios ulteriores de color

Debido al envejecimiento o a la sollicitación a cizallamiento, las pastas de pigmentos o las lacas pueden cambiar ulteriormente de color. Una vigilancia de la constancia del color con un procedimiento de medición de alta precisión – empleado preferentemente en línea – resultaría útil.

35 6. Control de la calidad del producto en tuberías circulares de instalaciones de tuberías circulares típicas (por ejemplo fabricantes de automóviles).

Así, otro objeto de la presente solicitud es la utilización del sensor de reflexión difusa según la invención para medir la reflexión difusa de preparaciones líquidas de pigmentos que contienen partículas no isométricas en una etapa cualquiera del procedimiento durante la producción, el tratamiento ulterior y la aplicación de preparaciones líquidas de pigmentos, preferentemente para el control de calidad en la dispersión de lacas pigmentadas y pastas de pigmentos, para evaluar la calidad en la producción de laca, para controlar una instalación dosificadora en la producción de lacas mediante la mezcla de distintos líquidos, para el ajuste de color regulado automáticamente mediante un matizado durante la producción de laca, para adaptar el color de la laca en una instalación de lacado que presenta una instalación dosificadora para pastas de color y/o para controlar cambios ulteriores de color debidos al envejecimiento o a la sollicitación a cizallamiento de lacas pigmentas o pastas de pigmentos.

Otro objeto de la presente solicitud es la utilización del sensor de reflexión difusa según la invención para realizar el procedimiento según la invención.

Es sabido que en las lacas de efecto, esto es lacas que como partículas no isométricas contienen pigmentos metálicos y/o pigmentos de efecto, el tipo de aplicación tiene gran influencia en el aspecto de la laca, lo que en parte se utiliza de manera encauzada (por ejemplo aplicación 'en húmedo o en seco', para obtener un *flop* mayor o menor; aplicación

electrostática o neumática). También es sabido que dos lacas de efecto que con determinados parámetros de aplicación son iguales pueden ser diferentes con otros parámetros de aplicación. Según la evaluación actual (sin ceñirse a una teoría), esto es debido a que algunos pigmentos de efecto reaccionan más rápidamente o con mayor intensidad que otros a las influencias que reducen el grado de orientación de las partículas. La experiencia es que las partículas más pequeñas reducen más rápidamente el grado de orientación. Esto cuadra bien con la idea teórica de que el movimiento molecular browniano hace girar más rápidamente las partículas pequeñas y de que las partículas más pequeñas en capas delgadas pueden adoptar más fácilmente ángulos mayores.

Por medio del sensor de reflexión difusa según la invención es posible realizar un seguimiento temporal del grado de orientación y una medición de muestras que contienen las mismas partículas en distintos grados de orientación. Una característica esencial del sensor de reflexión difusa según la invención es por tanto la alineación 'próxima a la laca' de los pigmentos de efecto. Esto significa que con el sensor de reflexión difusa según la invención es posible establecer una correlación entre la alineación de partículas no isométricas y sus propiedades ópticas. Aquí hay que tener en cuenta que las partículas no isométricas, en particular los pigmentos metálicos y/o los pigmentos de efecto, no siempre se presentan en una orientación totalmente alineada.

En un experimento se confirma que tiene lugar un efecto de alineación como el calculable y que éste puede ajustarse de manera encauzada dentro de ciertos límites (véase la Figura 15). Sobre esta base es posible adaptar el sensor de reflexión difusa según la invención aún más a las necesidades prácticas, por ejemplo no ajustando una alineación óptima – en el sentido de total – de las partículas, sino una alineación parcial, como la que tiene lugar por ejemplo en una laca determinada.

Una medición en dos alineaciones en las que una registre los pigmentos de efecto más pequeños en un grado de alineación ostensiblemente reducido es realizable y permite cierta predicción de la influencia de la aplicación.

La alineación lograda en el campo de flujo depende por una parte de las relaciones de sección transversal en la célula de flujo tridimensional y por otra parte se reduce de nuevo gradualmente en la parte paralela de la célula debido al movimiento molecular browniano y el gradiente de flujo que se establece y las fuerzas de rotación resultantes de ello. Este principio de obtener y medir distintas alineaciones de las partículas de una muestra se realiza mediante la medición con dos células diferentes, la permutación de la entrada y la salida de la célula de flujo o la medición a diferentes velocidades de flujo, o de manera especialmente ventajosa en dos puntos distintos con distinto grado de alineación al principio de la zona de medición y al final.

Por medio del sensor de reflexión difusa según la invención y del procedimiento según la invención es posible determinar con exactitud y rapidez la reflexión difusa de muestras líquidas que contienen partículas no isométricas, en particular de preparaciones líquidas de pigmentos, especialmente de lacas, pastas de pigmentos y mezclas graduadas con blanco, lo que, en relación con la medición también altamente precisa ($dE \sim 0,1$) en superficies pulverizadas, ofrece un considerable y, desde el punto de vista económico, importante ahorro de tiempo. Esto es posible mediante una alineación bidimensional de las partículas no isométricas mediante la célula de flujo tridimensional según la invención. Al mismo tiempo, es posible por primera vez una medición reproducible de muestras líquidas que contienen partículas no isométricas. Con el dispositivo de medición multiangular según la invención pueden efectuarse además medidas en distintos ángulos de iluminación con un sensor de reflexión difusa.

La posibilidad de medir con la misma óptica también muestras sólidas, por ejemplo chapas, a una distancia definida y con una alineación definida es una particularidad de la realización plana de la ventana de medición y de la célula de producto desmontable. Esta posibilidad permite un paso fácil de medidas en húmedo a medidas en seco.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Célula de flujo tridimensional para alinear partículas no isométricas de una muestra líquida en dos ejes, que comprende una zona de admisión para la muestra que contiene partículas no isométricas a alinear, una salida para la muestra que contiene partículas no isométricas alineadas en dos ejes y una zona de expansión, transformándose en la zona de expansión un elemento fluido de la muestra de medidas a, b, c en un elemento fluido de medidas a x n, b/(n x m), c x m, siendo "a" la anchura, "b" la altura y "c" la longitud del elemento fluido y siendo "n" y "m" constantes que dependen de la geometría de la célula de flujo y que son números positivos > 1.
- 10 2. Célula de flujo tridimensional según la reivindicación 1, caracterizada porque $n = m$.
- 15 3. Procedimiento para alinear partículas no isométricas de una muestra líquida, donde la muestra líquida atraviesa una célula de flujo tridimensional según la reivindicación 1 o 2 y un elemento fluido de la muestra líquida de medidas a, b, c se transforma en un elemento fluido de medidas a x n, b/(n x m), c x m, siendo "a" la anchura, "b" la altura y "c" la longitud del elemento fluido y siendo "m" y "n" constantes que dependen de la geometría de la célula de flujo y que son números positivos > 1.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque $n = m$.
5. Utilización de una célula de flujo tridimensional según la reivindicación 1 o 2 para la alineación bidimensional de partículas no isométricas de una muestra líquida en dos ejes, preferentemente para la alineación de partículas no isométricas de preparaciones líquidas de pigmentos.
- 20 6. Dispositivo de medición fotométrico para medir el grado de amortiguación en la propagación de la luz de una muestra líquida que contiene partículas no isométricas, que comprende una célula de flujo tridimensional para alinear las partículas de una muestra líquida en dos ejes según la reivindicación 1 o 2.
7. Dispositivo de medición fotométrico según la reivindicación 6, caracterizado porque el dispositivo de medición fotométrico es un sensor de reflexión difusa.
- 25 8. Dispositivo de medición fotométrico según la reivindicación 7, constituido por
- a) una unidad óptica, que comprende
- aa) una fuente de luz en forma de una lámpara y
- ab) una óptica de fibras que comprende guías ópticas, siendo al menos una guía óptica un conductor de referencia,
- 30 b) una unidad de análisis de muestras, que comprende
- ba) una ventana de medición y
- bb) una célula de análisis de muestras con la célula de flujo tridimensional,
- 35 estando la unidad óptica dispuesta en un lado de la ventana de medición y estando la célula de análisis de muestras con la célula de flujo tridimensional dispuesta en el otro lado de la ventana de medición por el método de apretarla contra la ventana de medición, de manera que entre la ventana de medición y la célula de análisis de muestras se forma una hendidura que debe atravesar una muestra líquida a medir que contiene partículas no isométricas, siendo la muestra líquida a medir llevada hasta la hendidura en una conducción del flujo especial mediante la célula de flujo tridimensional, que está dispuesta antes de la hendidura,
- 40 y
- c) una unidad de control de sistema que comprende detectores para el registro de los datos de medición y un aparato de evaluación conectado a los mismos,
- 45 conduciéndose al menos una conexión de guías ópticas desde la fuente de luz hasta la ventana de medición y desde la ventana de medición hasta el detector, para generar una señal de medición, y conduciéndose al menos una conexión de conductor de referencia directamente desde la fuente de luz hasta el detector o desde la ventana de medición hasta el detector, para generar una señal de referencia.
9. Dispositivo de medición fotométrico según la reivindicación 8, caracterizado porque la lámpara se selecciona de entre el grupo consistente en LED, lámparas de descarga gaseosa y lámparas de filamento incandescente.
- 50 10. Dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado porque la lámpara presenta un obturador integrado.

11. Dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque los guiondas ópticos son fibras con un diámetro de 100, 200, 400, 600 u 800 μm .
- 5 12. Dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque la fibra empleada como conductor de referencia presenta un diámetro adaptado, preferentemente inferior al de los demás guiondas ópticos.
13. Dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado porque adicionalmente presenta al menos una de las siguientes características:
- 10 ac) detrás de la lámpara está dispuesto un filtro compensador, que linealiza el espectro de la lámpara de manera que la diferencia entre la mayor intensidad y la menor intensidad de la luz emitida por la lámpara sea lo más pequeña posible, por ejemplo como máximo un factor de 4,
- ad) detrás de la lámpara – si se emplea un filtro compensador, entre la lámpara y el filtro compensador – están dispuestos un filtro supresor de infrarrojos, un condensador y un cristal de dispersión,
- ae) los guiondas ópticos se conducen por unos tubos flexibles de protección y se soportan en toda su longitud en un armazón de soporte,
- 15 af) el conductor de referencia se conduce mediante un elemento distanciador preciso con un cristal de dispersión incorporado y se amortigua de manera definida.
14. Dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 8 a 13, caracterizado porque la ventana de medición es una placa plana, preferentemente una placa plana de vidrio, piedras semipreciosas o diamante, con especial preferencia con un espesor de 1 a 20 mm y un diámetro de 40 a 100 mm.
- 20 15. Dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 8 a 14, caracterizado porque la hendidura tiene una longitud entre 2 y 10 mm y una altura entre 0,05 y 5 mm.
16. Dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 8 a 15, caracterizado porque durante el paso de la muestra líquida que contiene partículas tiene lugar un considerable cizallamiento de la muestra, que preferentemente se alcanza mediante una caída de presión, desde el punto en que la muestra entra en la hendidura hasta su punto de salida, de 0,1 a 3 bar en 2 a 10 mm de longitud.
- 25 17. Dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 8 a 16, caracterizado porque la célula de análisis de muestras es desmontable.
18. Dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 8 a 17, caracterizado porque la unidad de control de sistema presenta detectores en forma de sensores de diodos en fila monolíticos con óptica de fibras que permiten una resolución de al menos 15 bit.
- 30 19. Dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 7 a 18, caracterizado porque todas las unidades del dispositivo de medición están alojadas en una carcasa común, en la que se realiza una ventilación y una disipación de calor regulada por termostato.
- 35 20. Procedimiento para medir la reflexión difusa de una muestra líquida que contiene partículas no isométricas, que comprende:
- i) formar una corriente de una muestra que contiene partículas no isométricas, con un espesor definido y una alineación definida de las partículas de la muestra en dos ejes, utilizando una célula de flujo tridimensional según la reivindicación 1 o 2,
- 40 ii) irradiar la corriente de la muestra en uno o varios ángulos con radiación electromagnética emitida por una fuente de luz, interaccionando la radiación electromagnética con la muestra y reflejándose una parte de la radiación de forma difusa tras la interacción con la muestra,
- iii) recibir y registrar la radiación reflejada de forma difusa como señal de reflexión difusa en varios ángulos,
- iv) recibir y registrar una señal de referencia, siendo la señal de referencia radiación electromagnética emitida por la misma fuente de luz que sirve para irradiar la corriente de la muestra y no interaccionando esta radiación electromagnética con la muestra,
- 45 registrándose la señal de reflexión difusa y la señal de referencia simultáneamente.

21. Utilización de un dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 7 a 19 para medir la reflexión difusa de una muestra líquida que contiene partículas no isométricas, preferentemente de una muestra líquida en forma de una preparación líquida de pigmentos que contiene partículas no isométricas.
- 5 22. Utilización de un dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 7 a 19 para medir la reflexión difusa de preparaciones líquidas de pigmentos que contienen partículas no isométricas en una etapa cualquiera del procedimiento durante la producción, el tratamiento ulterior y la aplicación de preparaciones líquidas de pigmentos, para evaluar la calidad en la producción de laca, para controlar una instalación dosificadora en la producción de lacas mediante la mezcla de distintos líquidos, para el ajuste de color regulado automáticamente mediante un matizado durante la producción de laca, para adaptar el color de la laca en una 10 instalación de lacado que presenta una instalación dosificadora para pastas de color, para controlar cambios ulteriores de color debidos al envejecimiento o a la sollicitación a cizallamiento de lacas pigmentas o pastas de pigmentos y/o para el control de la calidad del producto en tuberías circulares de instalaciones de tuberías circulares.
- 15 23. Dispositivo de medición fotométrico según una de las reivindicaciones 7 a 19, caracterizado porque se realiza una irradiación de la muestra en uno o varios ángulos con radiación electromagnética emitida por una fuente de luz y se realiza una recepción y un registro de una señal de reflexión difusa en varios ángulos.

FIG.1A

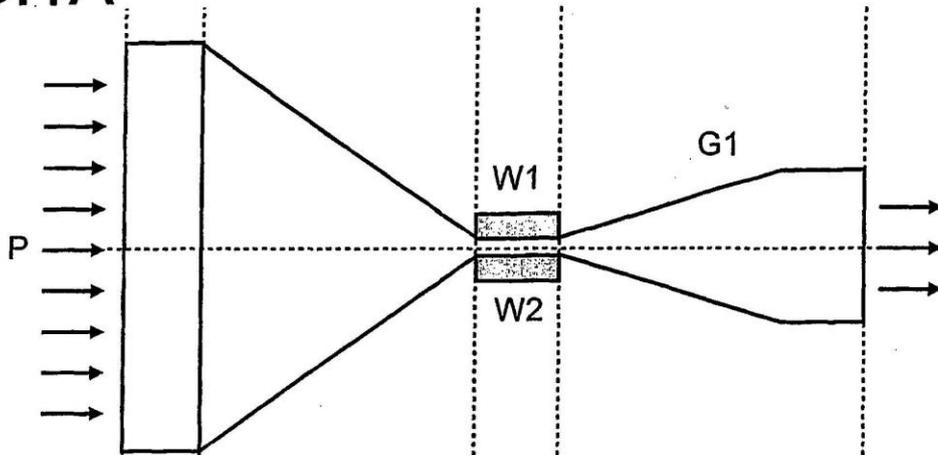


FIG.1B

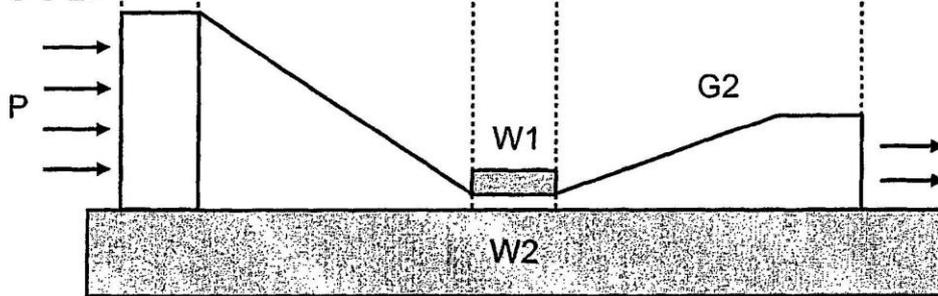


FIG.1C

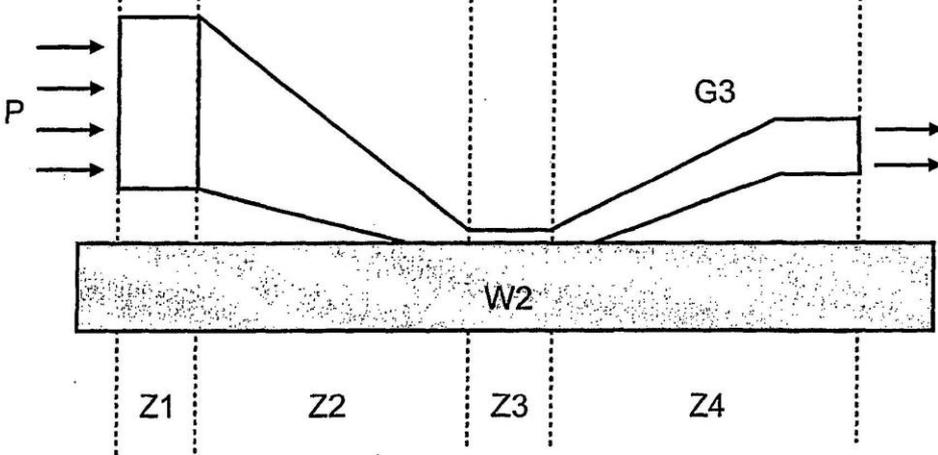


FIG.1D

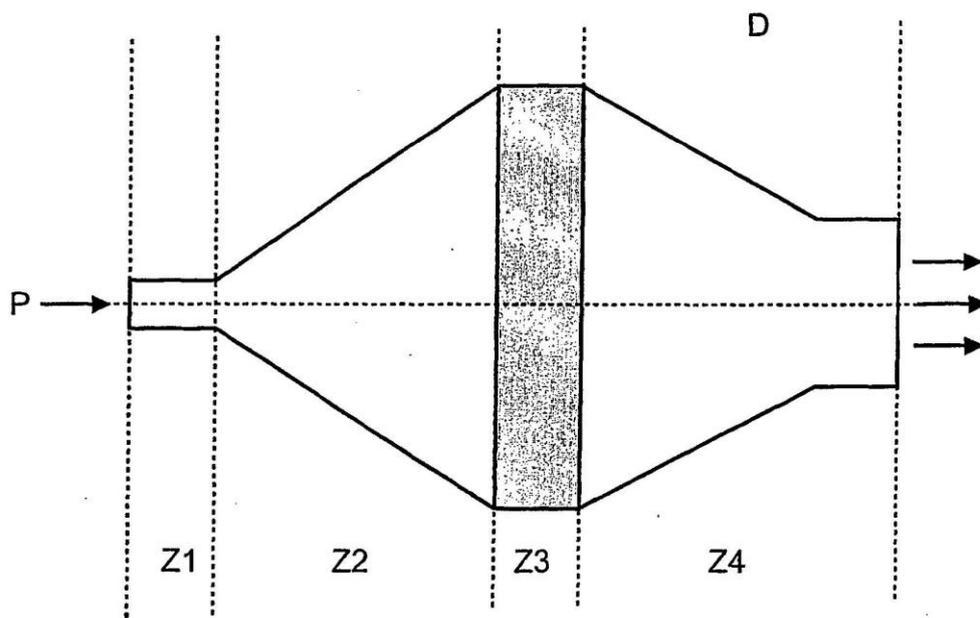


FIG.2

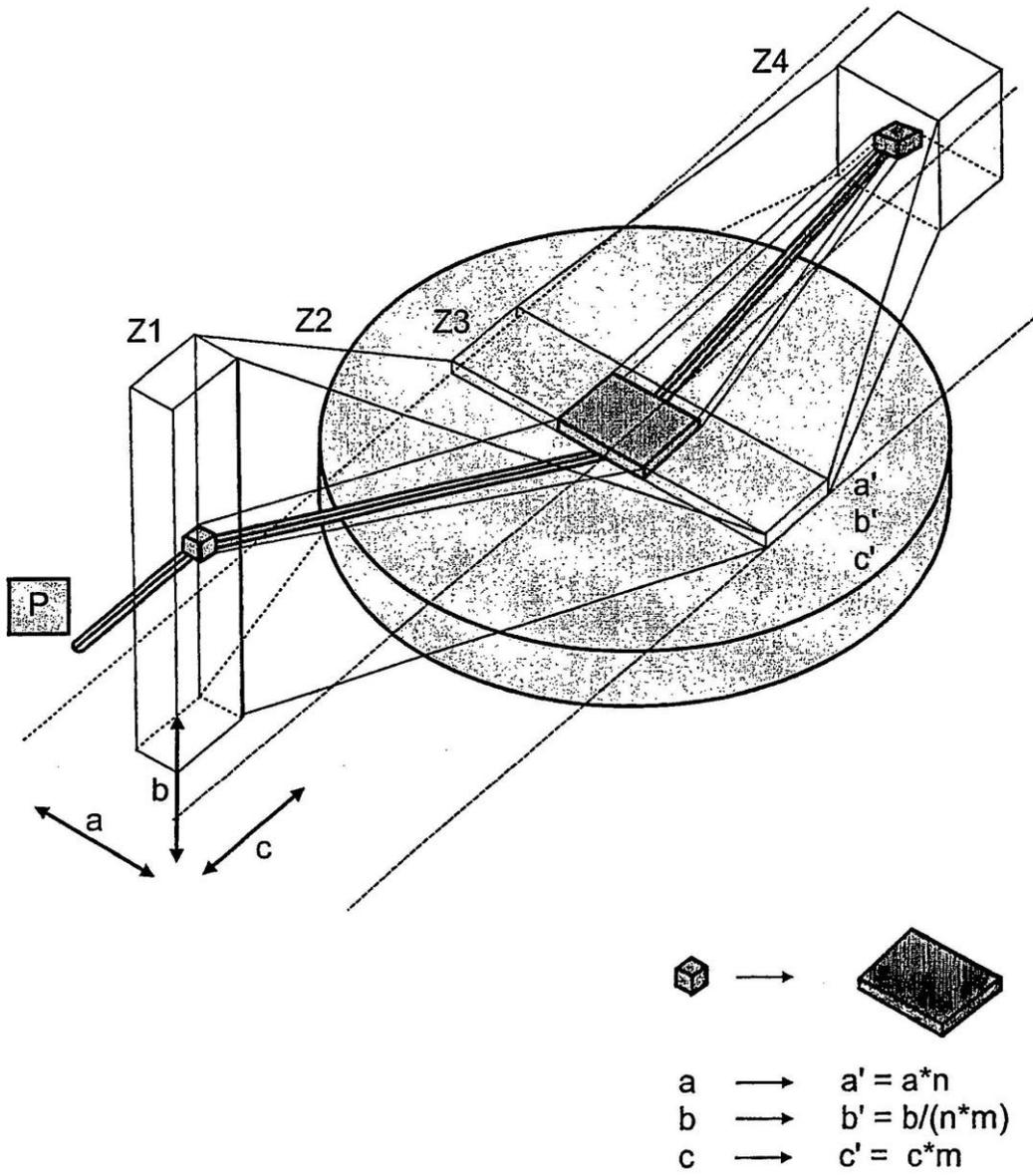


FIG.3

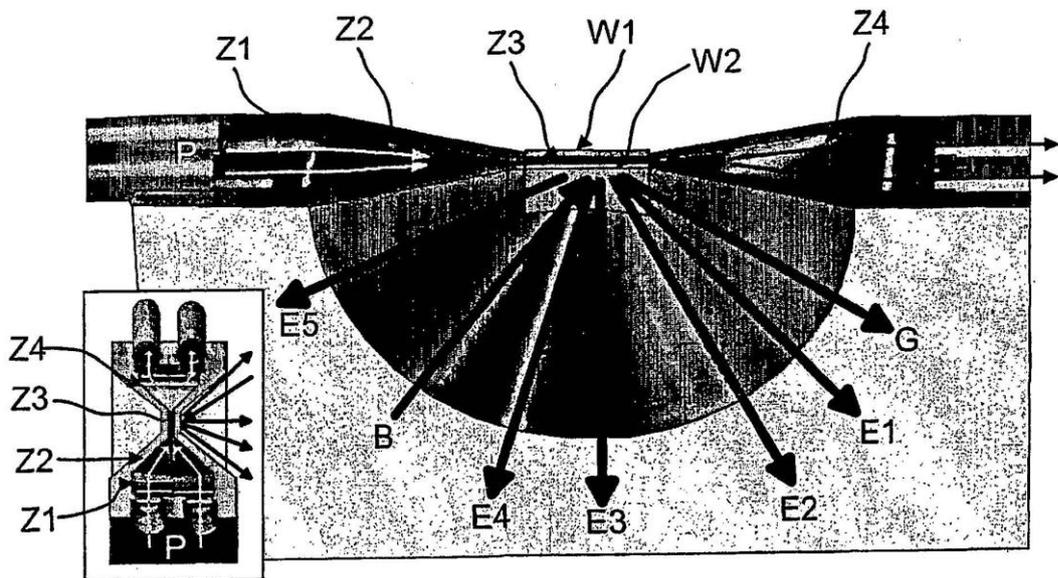


FIG.4

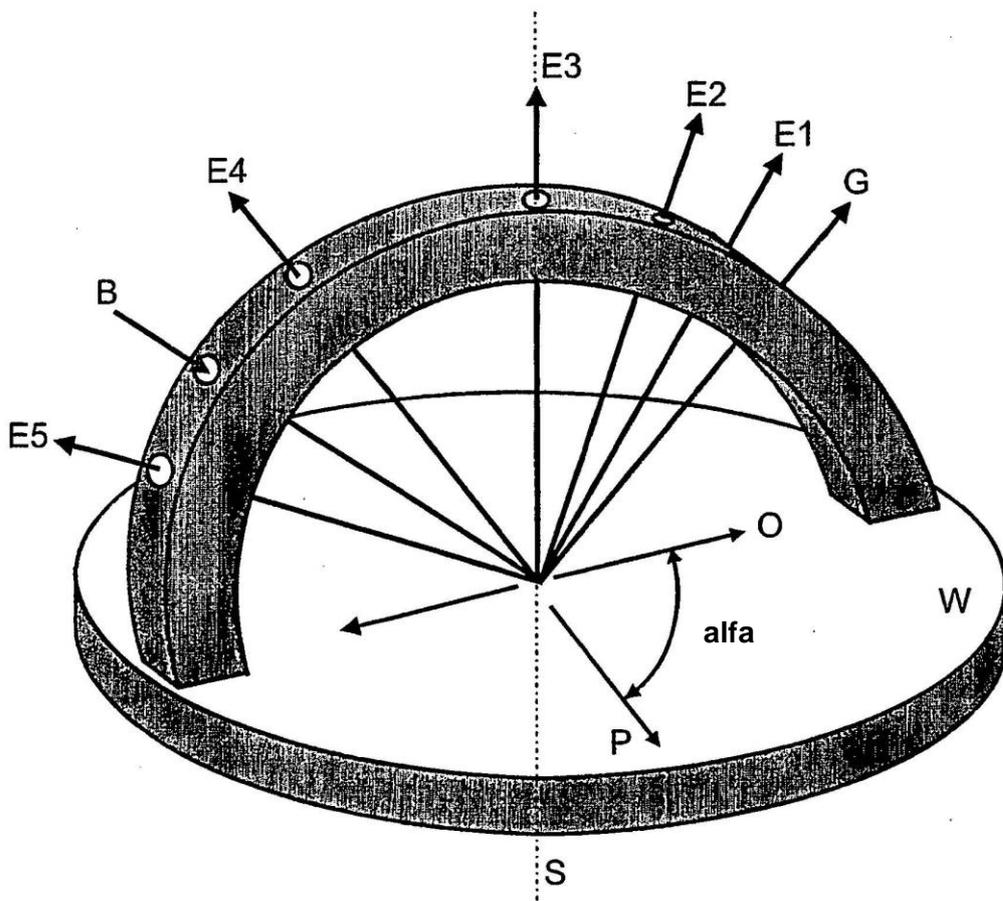


FIG.5

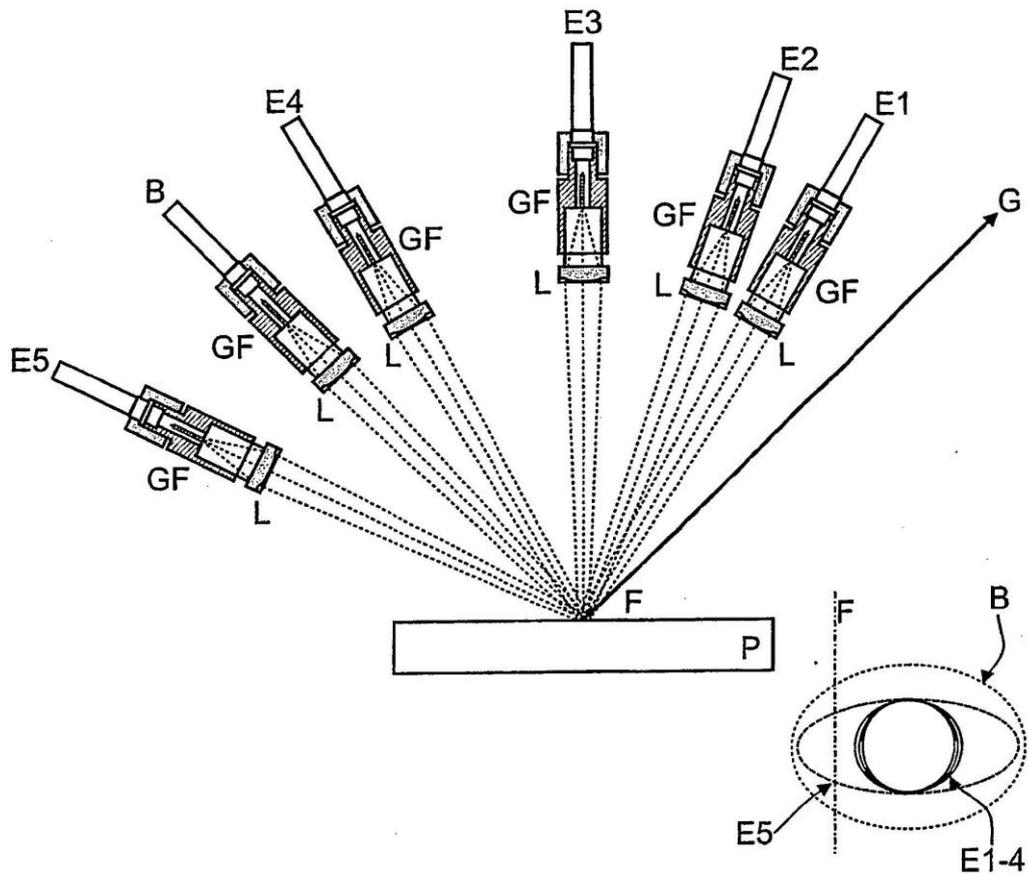


FIG.6

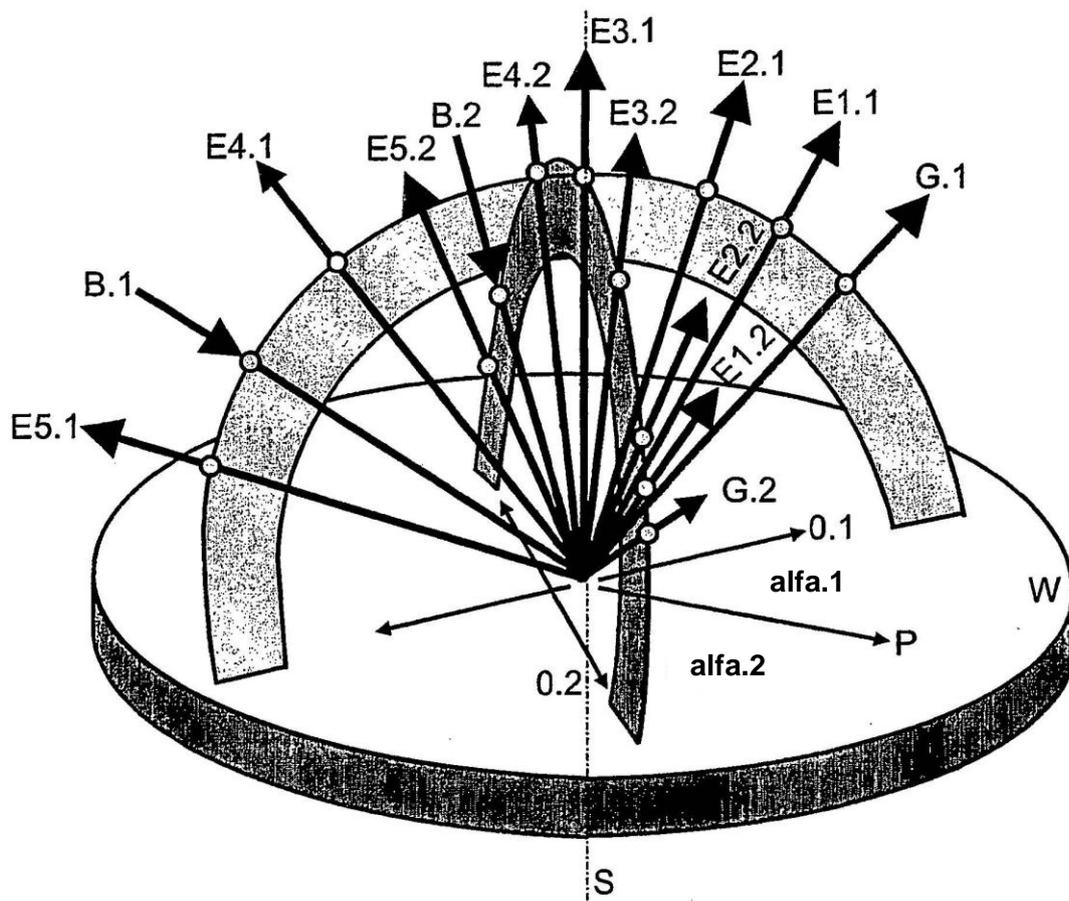


FIG.7

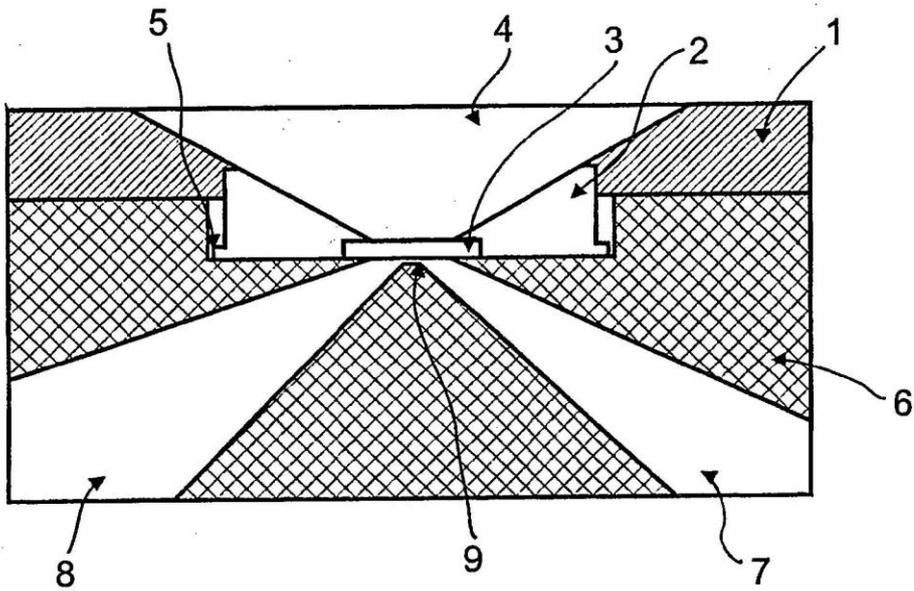


FIG.8

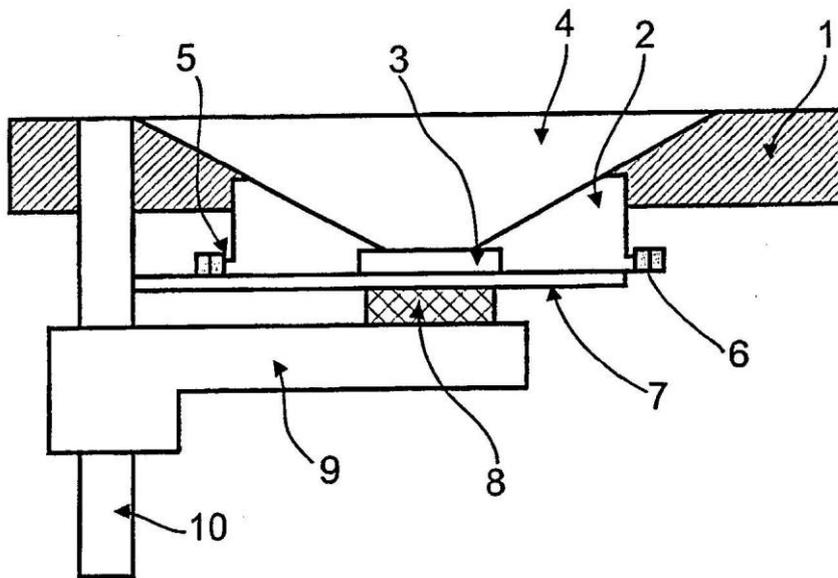


FIG.9

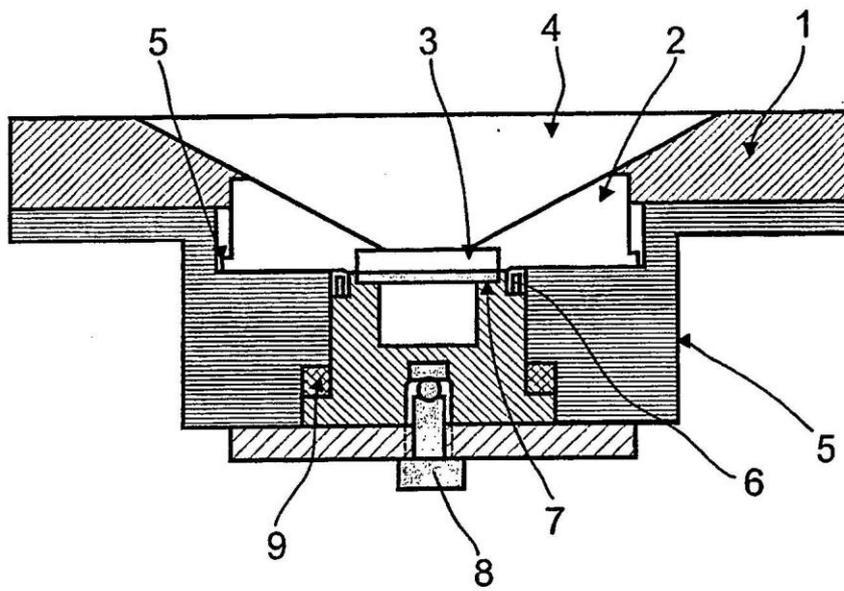


FIG.10A

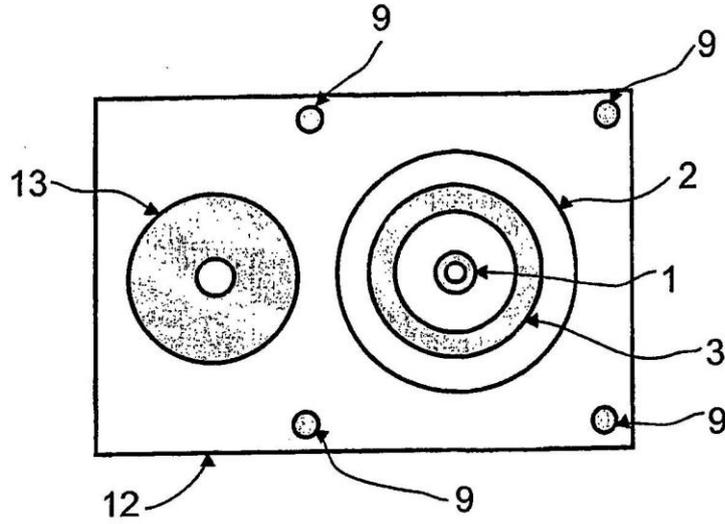


FIG.10B

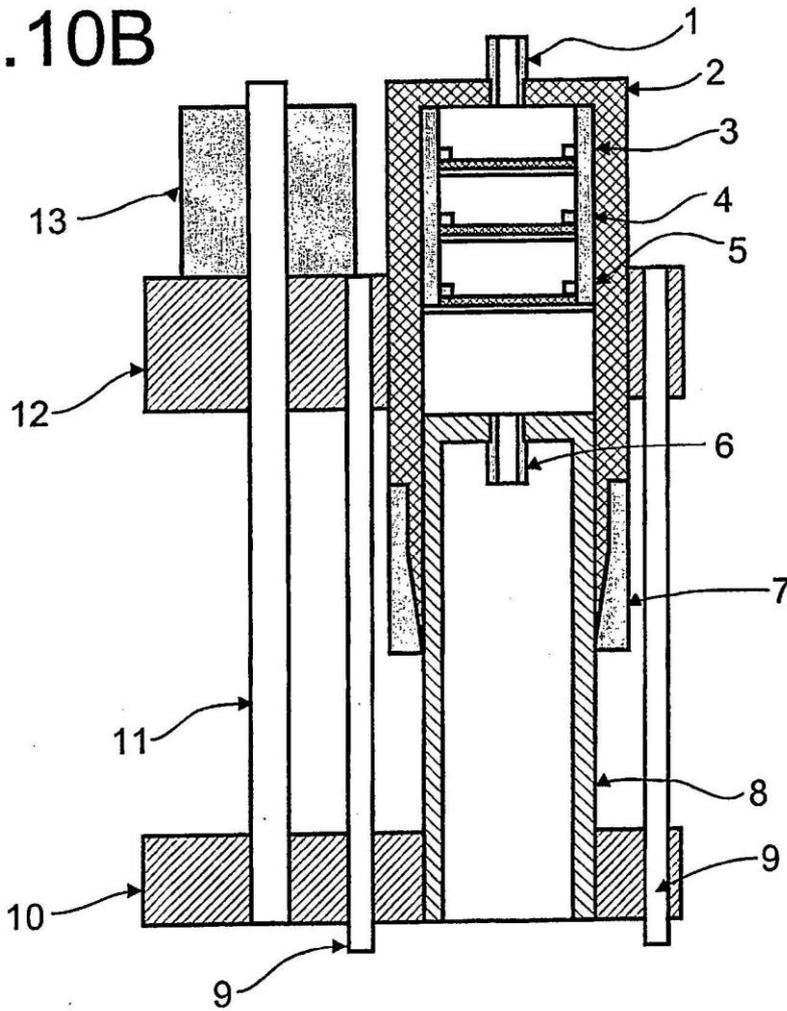


FIG.11A

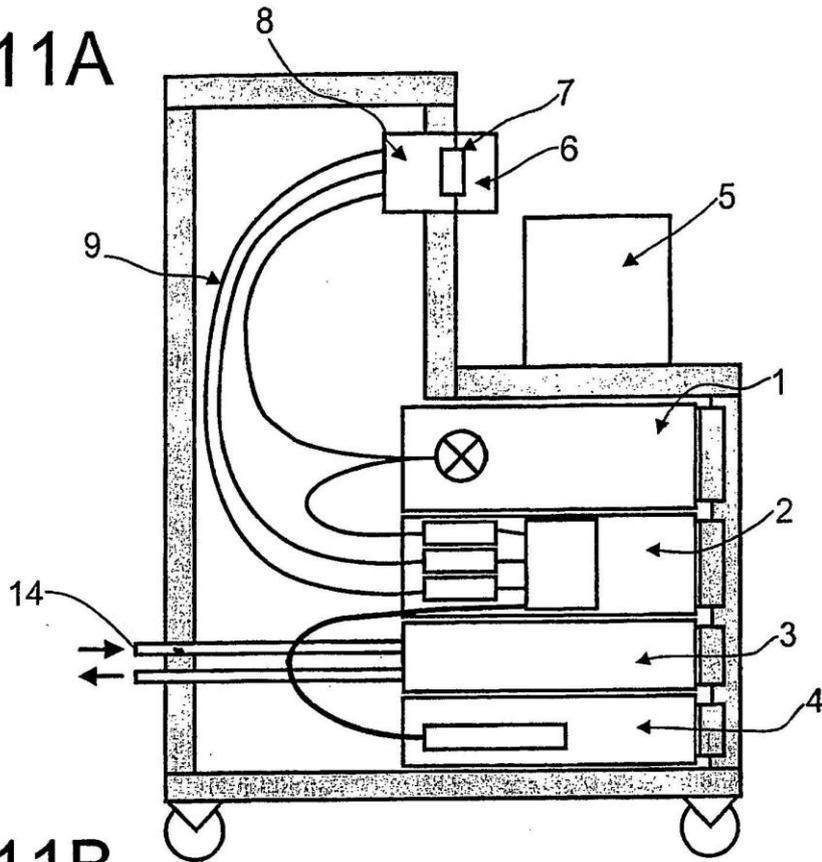


FIG.11B

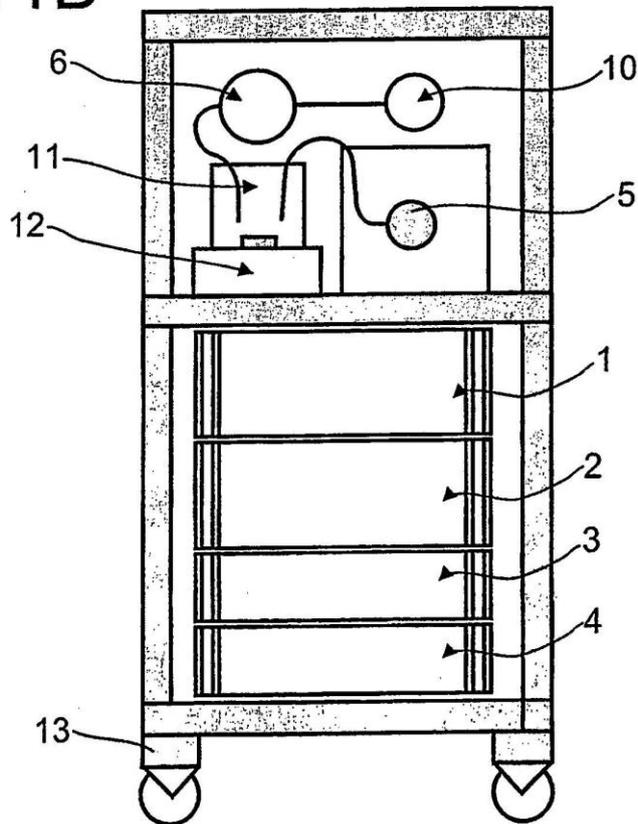


FIG.12

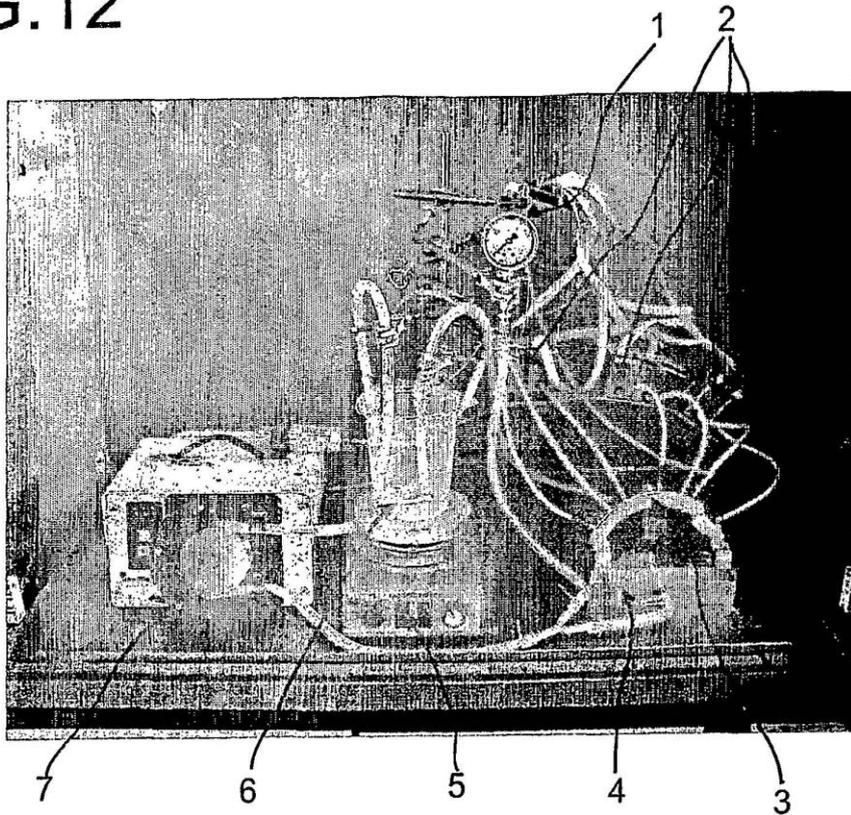


FIG.13

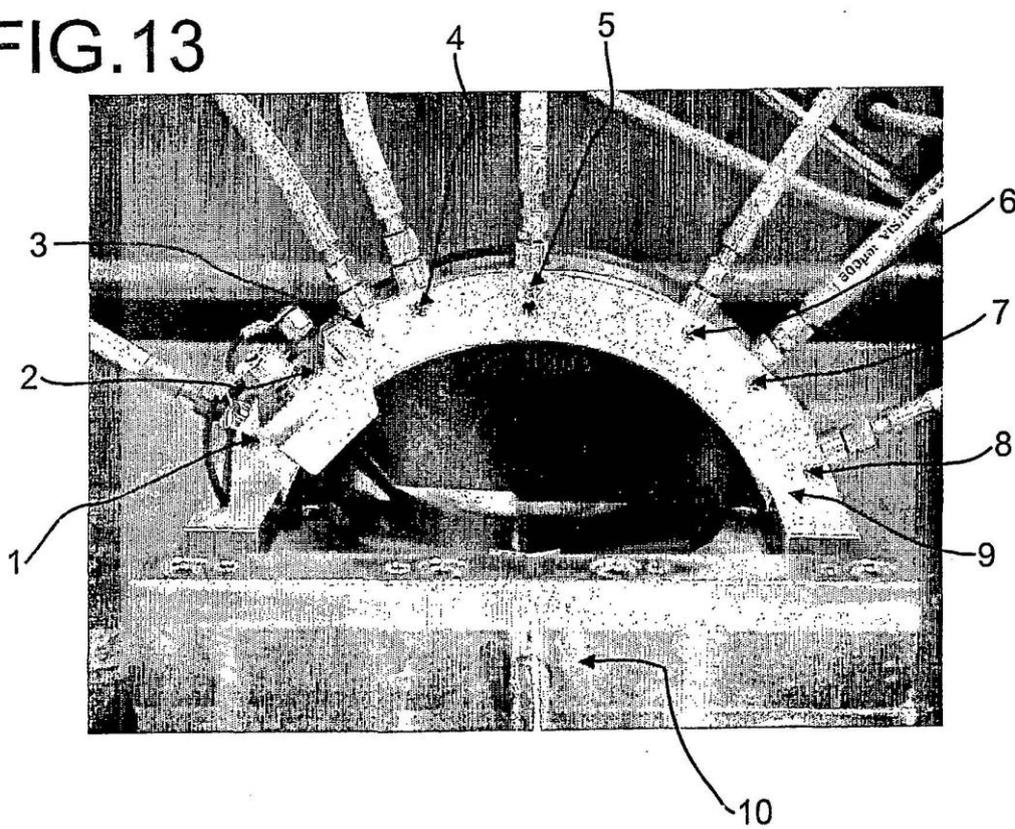


FIG.14

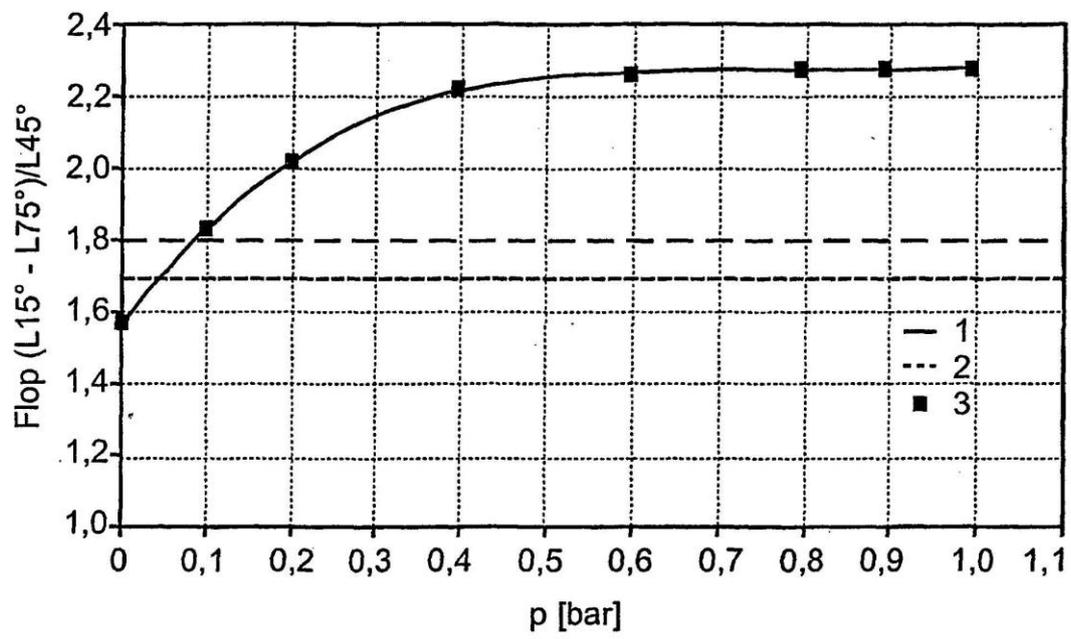


FIG.15

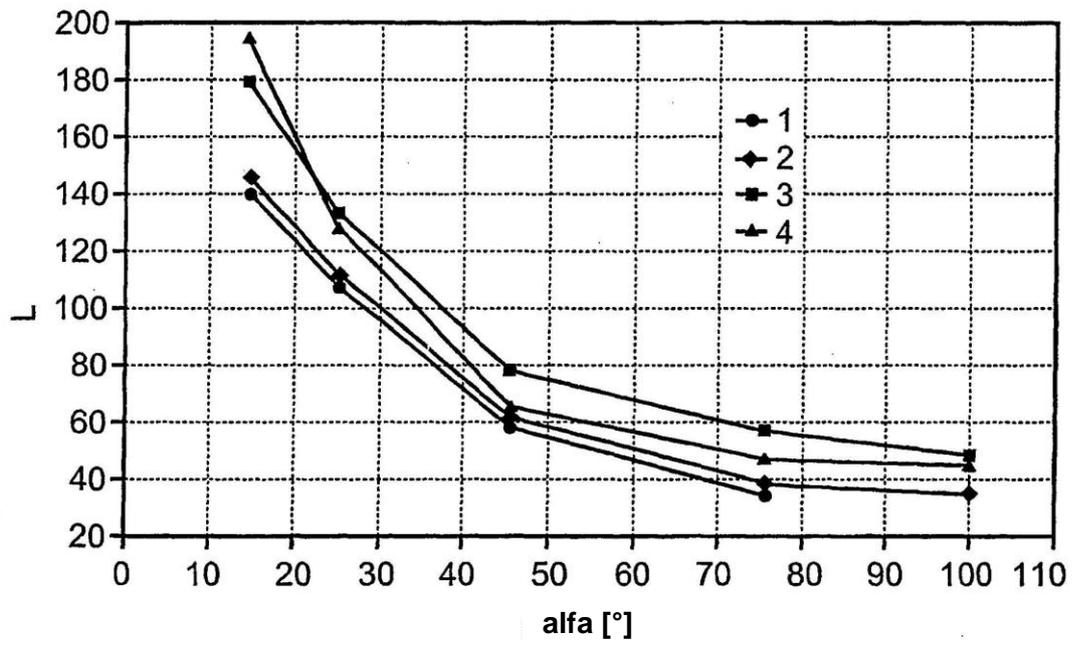


FIG.16

