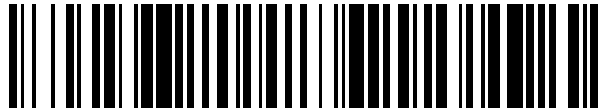


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 515 416**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/00** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2011 E 11716414 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2580291**

54 Título: **Nuevos agentes de mateado para barnices de sobreimpresión endurecibles por rayos UV**

30 Prioridad:

**10.06.2010 DE 102010029945**

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

**29.10.2014**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**LINDNER, GOTTLIEB;  
MEIER, KARL;  
SCHILLING, CHRISTOF y  
CHRISTIAN, HANS DIETER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 515 416 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

Nuevos agentes de mateado para barnices de sobreimpresión endurecibles por rayos UV

Sector del invento

5 El invento se refiere a unos barnices de sobreimpresión endurecibles por rayos UV (ultravioletas) y mateados, que comprenden unos dióxidos de silicio, cuya superficie había sido modificada por tratamiento con un órgano-polisiloxano que contenía enlaces múltiples, con la finalidad de que ellos sean especialmente bien apropiados para su empleo como agentes de mateado para barnices de sobreimpresión y tintas de impresión endurecibles por rayos UV, así como a un procedimiento para la producción de los barnices de sobreimpresión y de las tintas de impresión endurecibles por rayos UV o respectivamente de los dióxidos de silicio que habían sido modificados en su  
10 superficie. Por ejemplo, unos barnices de sobreimpresión endurecibles por rayos UV se emplean con el fin de matear a unas superficies impresas.

Estado de la técnica

15 El mateado de barnices endurecibles por rayos UV, o de barnices de sobreimpresión o tintas de impresión endurecibles por rayos UV constituye desde siempre un gran problema. Al contrario que otros sistemas de barnices, en el caso de los barnices endurecibles por rayos UV y de los barnices de sobreimpresión endurecibles por rayos UV no se llega a unas contracciones durante el endurecimiento. De esta manera no se puede formar ninguna superficie áspera y las partículas añadidas como agentes de mateado no pueden desarrollar su efecto mateante.

20 En un extenso estudio (véase RadTech Europe 2005 Conference and Exposition) H. D. Christian ha ensayado diferentes ácidos silícicos pirógenos y precipitados como agentes de mateado en unos barnices endurecibles por rayos UV. Se ensayaron tanto unos ácidos silícicos no tratados como también unos ácidos silícicos revestidos con una cera de PE así como también unos ácidos silícicos revestidos con unos polisiloxanos. Christian llegó al resultado de que el mateado de barnices endurecibles por rayos UV seguía constituyendo un complejo problema y de que en el estudio no se pudo mostrar cuál de los agentes de mateado constituía el agente de mateado que se había de seleccionar preferiblemente para unos barnices endurecibles por rayos UV.

25 Problema

Sigue subsistiendo por consiguiente una alta necesidad de unos agentes de mateado que estén constituidos sobre la base de dióxidos de silicio, que estén desarrollados especialmente para el mateado de barnices endurecibles por rayos UV así como de barnices de sobreimpresión y de tintas de impresión endurecibles por rayos UV.

30 Fue una misión del presente invento, por lo tanto, poner a disposición unos dióxidos de silicio modificados en su superficie que, en el caso de su empleo como agentes de mateado en barnices endurecibles por rayos UV y en barnices de sobreimpresión y tintas de impresión endurecibles por rayos UV, especialmente en unos especiales barnices transparentes que se endurecen por rayos UV, pongan de manifiesto unas propiedades de técnica de aplicaciones que sean mejores que las de los agentes de mateado basados en dióxido de silicio, que se conocen hasta ahora. Se debe poner a disposición un procedimiento para la producción de los ácidos silícicos modificados  
35 en su superficie, justamente igual que un procedimiento para la producción de los barnices y de las tintas de impresión.

Otras misiones no mencionadas explícitamente se establecen a partir de la conexión global de la descripción, de los ejemplos y de las reivindicaciones que siguen.

40 A partir del documento de solicitud de patente internacional WO 2009/103651 A2 se conocen unas nanopartículas catiónicas con tres diferentes grupos unidos por enlaces covalentes.

Además, a partir del documento de solicitud de patente alemana DE 10 2008 010346 A1 se conocen unas composiciones endurecibles por rayos UV, que contienen un epoxi-acrilato aromático, un epoxi-acrilato alifático o un poliéster-acrilato alifático.

45 El documento WO 2008/068154 A2 describe un procedimiento para la modificación de las superficies de unos substratos inorgánicos y orgánicos.

A partir del documento WO 2006/108520 A1 se conocen diferentes productos de múltiples capas con unas capas primera y segunda, conteniendo la primera capa una capa protectora contra los rayos UV que está constituida sobre la base de un poli((met)acrilato de alquilo) y conteniendo la segunda capa un policarbonato.

Además, a partir del documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2004/038036 A1 se conoce un procedimiento para la producción de un substrato sobrebarnizable, siendo aplicado sobre la superficie en primer lugar un barniz de base, que contiene un monómero de polioli-acrilato y un monómero de epoxi-acrilato.

5 A partir del documento WO 02/24344 A2 se conoce un procedimiento para el revestimiento de un conjunto metálico, siendo aplicada sobre la capa protectora contra la corrosión una capa que contiene un polímero que es similar a un barniz.

#### Solución del problema

10 Sorprendentemente se ha mostrado que la modificación en su superficie de unos dióxidos de silicio con unos organopolisiloxanos que contienen enlaces múltiples conduce a unos productos que son apropiados de manera sobresaliente como agentes de mateado para barnices endurecibles por rayos UV así como para barnices de sobreimpresión y tintas de impresión endurecibles por rayos UV, en particular para barnices transparentes que se endurecen por rayos UV.

15 Junto a los barnices endurecibles por rayos UV, que son especialmente difíciles de matear, también todos los otros sistemas de barnices se pueden matear sobresalientemente con los productos conformes al invento.

Se encontró por fin que los barnices que se endurecen por rayos UV conformes al invento también se pueden utilizar sobresalientemente como tintas de impresión y como barnices de sobreimpresión endurecibles por rayos UV.

20 Los barnices de sobreimpresión que se endurecen por rayos UV conformes al invento tienen a causa de los nuevos agentes de mateado conformes al invento, por lo demás, la ventaja de que ellos presentan, en particular en un estado líquido, una transparencia mejorada en la comparación con la de los barnices endurecibles por rayos UV, que han sido mateados con un dióxido de silicio revestido con una cera de PE. En este caso, las propiedades de sedimentación de los dióxidos de silicio modificados con polisiloxanos son por lo menos igual de buenas que las de los dióxidos de silicio modificados con una cera polietilénica (= cera de PE). Por consiguiente, los ácidos silícicos que están revestidos con unos polisiloxanos que contienen enlaces múltiples, que se utilizan conforme al invento, presentan ventajas frente a los agentes de mateado que están cubiertos con unas ceras de PE, los cuales con frecuencia causan un enturbiamiento del barniz transparente.

25 Se descubrió que unos dióxidos de silicio, mediante un revestimiento con los organopolisiloxanos que contienen enlaces múltiples pueden ser modificados de tal manera que unos barnices endurecibles por rayos UV, que tienen un índice de refracción situado en el intervalo de 1,4000 a 1,5000, en los que se habían incorporado los dióxidos de silicio conformes al invento, presentan una transparencia sobresaliente. En la comparación con unos barnices endurecibles por rayos UV, que contienen como agentes de mateado unos habituales ácidos silícicos cubiertos con una cera de PE y que tienen un índice de refracción situado en el intervalo de 1,4000 hasta 1,5000, unos idénticos barnices que contienen los ácidos silícicos conformes al invento como agentes de mateado, muestran una transparencia grandemente mejorada, también en una forma líquida, siendo sobresalientes las propiedades de sedimentación. Los barnices transparentes que han sido mateados con unos agentes de mateado habituales son por lo general turbios en una forma líquida, al contrario de lo cual los barnices transparentes, que han sido mateados con los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento, son ampliamente claros, diáfanos y transparentes también en una forma líquida.

30 Son objeto del presente invento, por lo tanto, unos barnices de sobreimpresión y unas tintas de impresión endurecibles por rayos UV, de manera preferida unos barnices transparentes que se endurecen por rayos UV, que comprenden por lo menos un dióxido de silicio modificado en su superficie, el cual se distingue por el hecho de que por lo menos algunas partes de las partículas de dióxido de silicio están cubiertas con por lo menos un organopolisiloxano y de que por lo menos un organopolisiloxano contiene por lo menos un enlace múltiple, el dióxido de silicio modificado en su superficie tiene un contenido de C de 1 % en peso - 20 % en peso, el dióxido de silicio es un ácido silícico precipitado o un ácido silícico pirógeno, y el organopolisiloxano es un polímero de una silicona, un poliéter y un acrilato y/o un polímero de una silicona, un poliéter y un metacrilato.

35 Es objeto del presente invento, por lo demás, un procedimiento para la producción de los dióxidos de silicio modificados en su superficie que se utilizan conforme al invento, el cual está caracterizado por el hecho de que un dióxido de silicio seco o una suspensión de un dióxido de silicio o una torta de filtro se pone en contacto con por lo menos un organopolisiloxano, que contiene por lo menos un enlace múltiple, siendo el dióxido de silicio un ácido silícico precipitado o un ácido silícico pirógeno y siendo el organopolisiloxano un polímero de una silicona, un poliéter y un acrilato y/o un polímero de una silicona, un poliéter y un metacrilato.

40 En el caso de los dióxidos de silicio modificados en su superficie que se utilizan conforme al invento, se trata de unos ácidos silícicos precipitados o de unos ácidos silícicos pirógenos. La diferencia entre los mencionados tipos de dióxidos de silicio es conocida por un experto en la especialidad y se puede consultar p.ej. en la obra Ullmanns Encyclopedia of Chemistry [Enciclopedia de Ullmann de química], 5ª edición, volumen 23.

De manera muy especialmente preferida, se utilizan unos ácidos silícicos precipitados.

Los conceptos de "ácidos silícicos precipitados" y de "ácidos silícicos de precipitación" se utilizan como sinónimos en el marco del presente invento. Asimismo se utilizan como sinónimos los conceptos de "organopolisiloxano" "poliórganosiloxano".

5 Los dióxidos de silicio que se utilizan conforme al invento son caracterizados preferiblemente por al menos uno de los siguientes parámetros físicos y químicos:

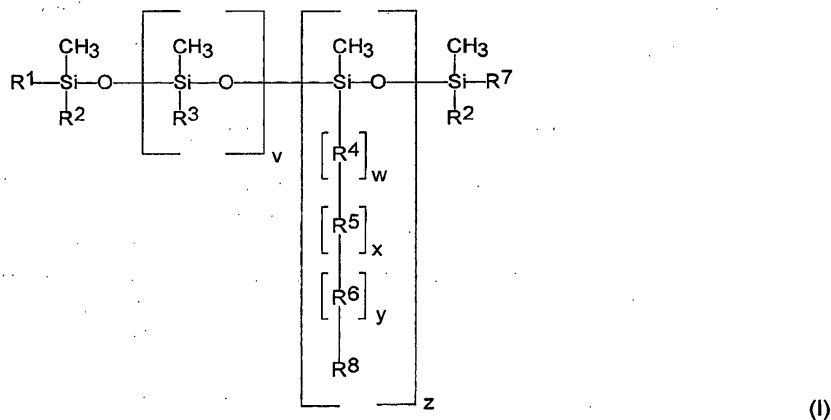
Se ha puesto de manifiesto que el índice de DBP de los dióxidos de silicio que se utilizan conforme al invento puede ser correlacionado en una cierta extensión con la eficiencia de mateado. Además de ello, el índice de DBP es importante con el fin de garantizar una absorción o recepción óptima de un organopolisiloxano. El índice de DBP de los dióxidos de silicio que se utilizan conforme al invento está situado por lo tanto de manera preferida en el intervalo de desde 100 g/100 g hasta 600 g/100 g, de manera especialmente preferida en el de desde 150 g/100 g hasta 500 g/100 g, de manera muy especialmente preferida en el de desde 200 hasta 450 g/100 g y de manera especialmente preferida en el de desde 250 g/100 g hasta 400 g/100 g.

15 Con el fin de poder conseguir un efecto de mateado especialmente bueno, pero al mismo tiempo también con el fin de hacer posible una superficie del barniz que no sea demasiado áspera, el tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de los dióxidos de silicio modificados en su superficie, que se utilizan conforme al invento, está situado de manera preferida en el intervalo de 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferida en el de 1  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ , y de manera muy especialmente preferida en el de 1  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida en el de 2  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$  y de manera muy particularmente preferida en el de 3  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ . El tamaño medio de partículas se puede hacer variar según sea el espesor de capa del barniz de sobreimpresión.

La modificación superficial repercute sobre el comportamiento de sedimentación de los dióxidos de silicio modificados en su superficie que se utilizan conforme al invento. Se ha mostrado que es especialmente ventajoso que el contenido de carbono de los dióxidos de silicio modificados en su superficie, que se utilizan conforme al invento, esté situado en el intervalo de 1 % en peso a 10 % en peso y de manera especialmente preferida en el de 2 % en peso a 8 % en peso.

Como organopolisiloxanos que modifican a las superficies se utilizan unos organopolisiloxanos que contienen enlaces múltiples, que de manera preferida contienen por lo menos un enlace doble y/o un enlace triple de carbono con carbono. Sin estar vinculados a una determinada teoría, los autores del invento tienen la opinión de que los enlaces múltiples son reticulados conjuntamente al realizar el endurecimiento por rayos UV, lo cual repercute positivamente sobre el efecto de mateado.

Conforme al invento, se utilizan unos polímeros de siliconas, poliéteres y acrilatos o unos polímeros de siliconas, poliéteres y metacrilatos. Se prefieren especialmente unos ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico de siloxanos con funciones hidroxilo y/o de siloxanos modificados con polialquilenos. Se utilizan de manera particularmente preferida unos organopolisiloxanos que se obtienen por esterificación o transesterificación de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico o de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, en presencia de una enzima que cataliza la esterificación o transesterificación, con unos derivados de siloxanos con funciones hidroxilo y/o modificados con polioialquilenos de la fórmula general (I)



siendo válido que:

$R^1$  y/o  $R^7$  son =  $R^2$  o  $[R^4]_w-[R^5]_x-[R^6]_y-R^8$ ,

$R^2$  es =  $R^3$  o  $\neq R^3$  para unos radicales alquilo o radicales alquilenos con 1 hasta 24 átomos de carbono, iguales o diferentes, o unos radicales fenilo eventualmente sustituidos con hasta 24 átomos de carbono,

5  $R^4$  es = un radical divalente de las fórmulas O, NH,  $NR^2$ , S o un radical de la fórmula  $(OSi(CH_3)_2)_u$ , siendo u = de 1 a 200,

$R^5$  es = radicales alquilo o radicales alquilenos con 1 hasta 24 átomos de carbono, iguales o diferentes, o  $C_nH_{2n-f}R^2_f-R^4-C_mH_{2m-g}R^2_g$ , siendo válido que:

10 f es = de 0 a 12,  
g es = de 0 a 12,  
n es = de 1 a 18,  
m es = de 1 a 18,

$R^6$  es =  $O-(C_2H_{4-a}R^2_aO)_b(C_cH_{2c}O)_d$ , siendo válido que:

15 a es = de 0 a 3,  
b es = de 0 a 100,  
c es = de 2 a 12,  
d es = de 0 a 100,

la suma de (b + d) es = de 1 a 200

20 y el orden de sucesión de los segmentos de polioxialquilenos  $(C_2H_{4-a}R^2_aO)_b$  y  $(C_cH_{2c}O)_d$  individuales puede ser arbitrario y en particular comprende unos copolímeros de bloques, tales como unos polímeros estadísticos, así como sus combinaciones, o

$R^6$  es =  $O_e-C_hH_{2h}-C_iH_{2i-j}R^9_j$ , siendo válido que:

25 e es = 0 o 1,  
h es = de 0 a 24,  
i es = de 0 a 24,  
j es = de 1 a 3

la suma de (w + e) es = de 0 a 1,

30 y los  $R^9$  significan en cada caso un radical divalente de la fórmula O, un grupo hidroxilo, un radical de la fórmula  $C_hH_{2h}$  o un radical de la fórmula  $C_kH_{2k-l}(OH)_l$  siendo

k = de 0 a 24  
l = de 1 a 3,

35  $R^8$  es = un radical de hidrógeno o un radical orgánico monovalente, cuando y es igual a 1, debiendo de estar presente por lo menos un radical de hidrógeno por cada molécula, o un grupo OH o un radical orgánico monovalente, cuando y = 0, estando presente por cada molécula por lo menos un grupo OH,

40 v es = de 0 a 200,  
w = 0 o 1,  
x = 0 o 1,  
y = 0 o 1,  
z = de 0 a 200

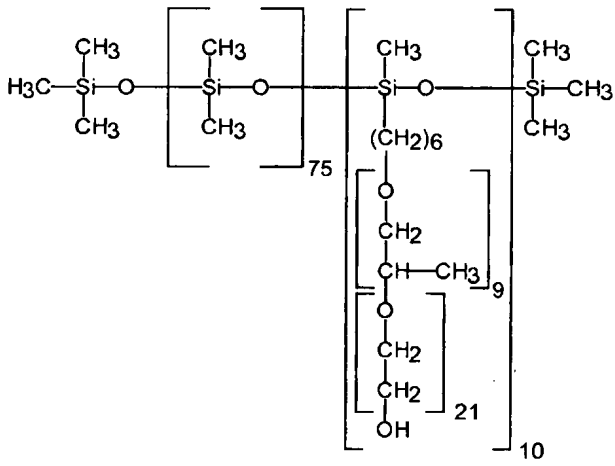
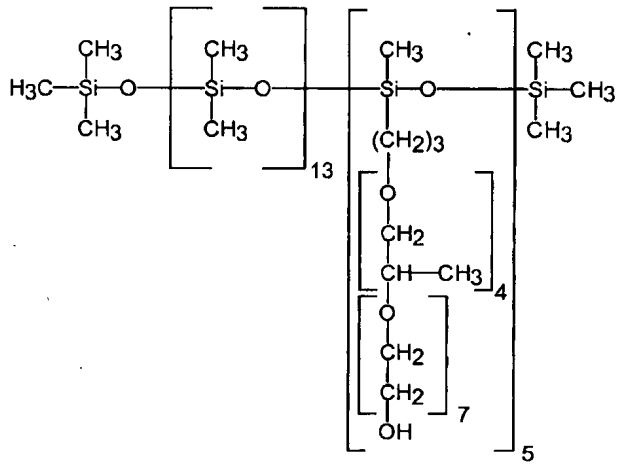
y la suma de (w + x + y) es = de 1 a 3

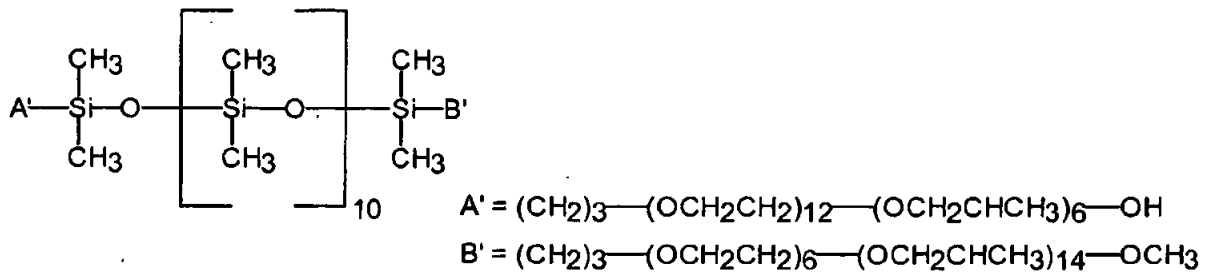
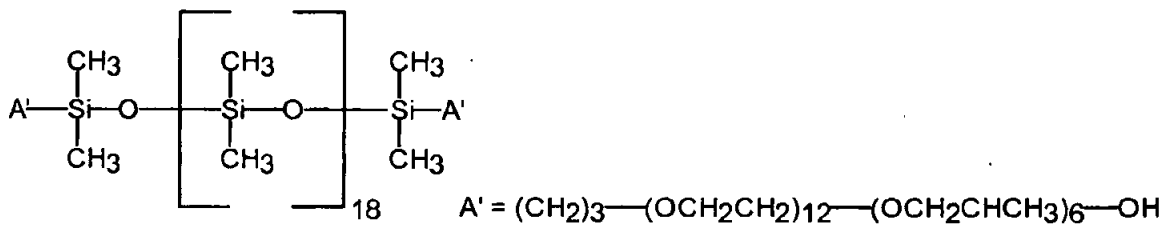
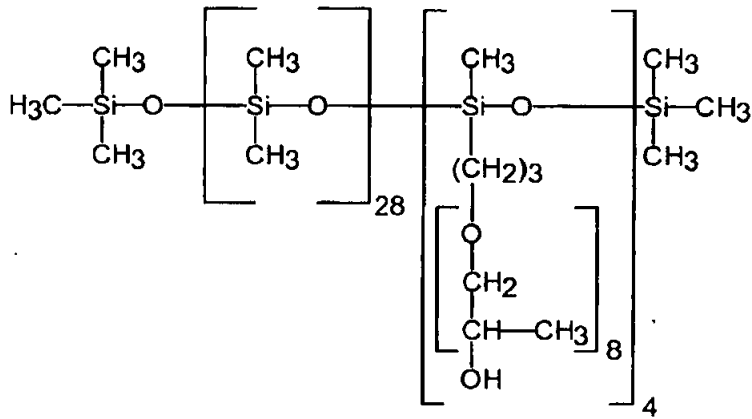
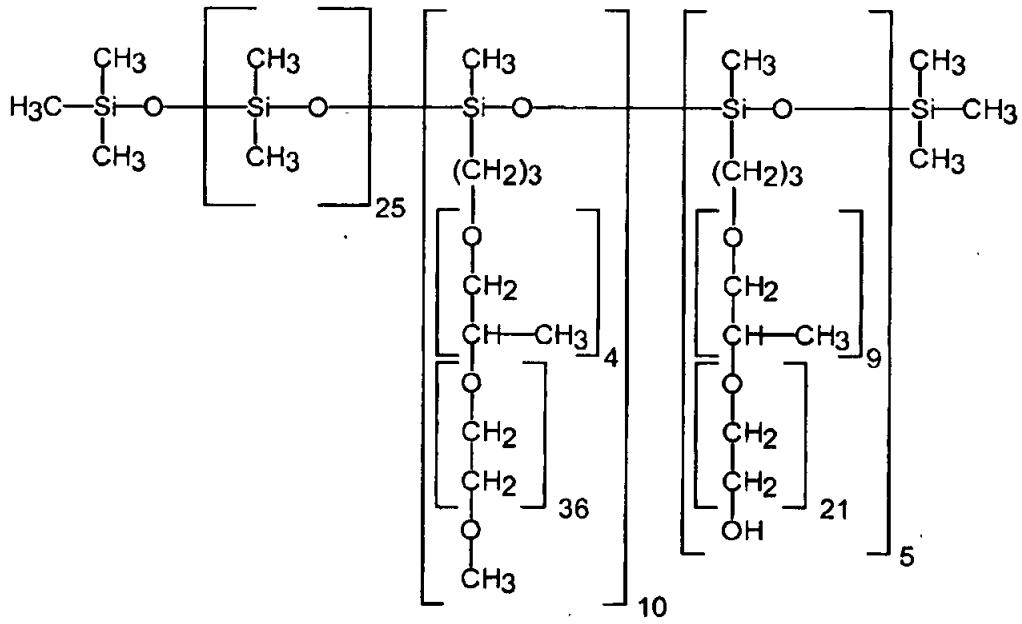
y cuando z es = 0,  $R^1$  y/o  $R^7$  son iguales a

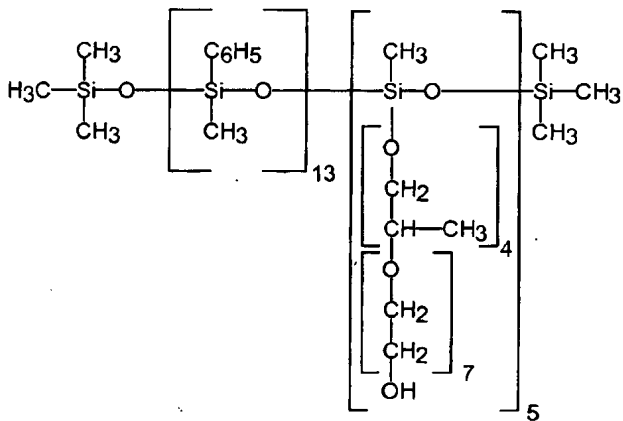
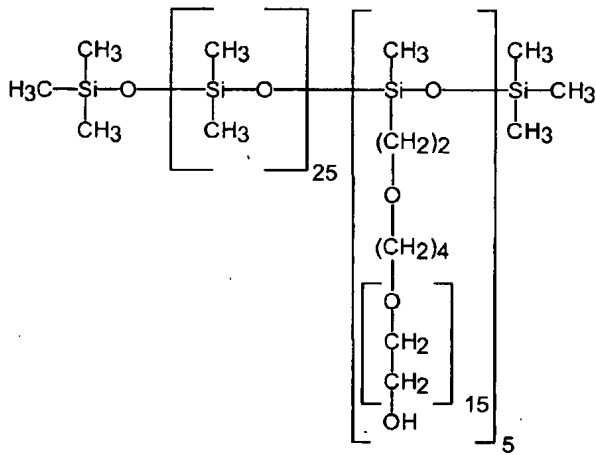
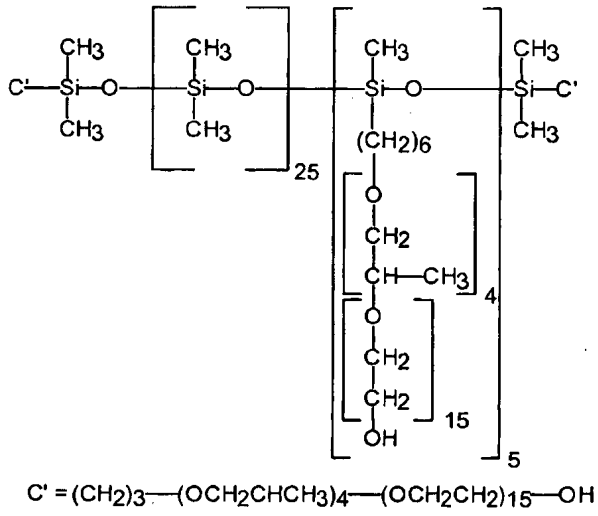
45  $[R^4]_w-[R^5]_x-[R^6]_y-R^8$   
y cuando x es = 0 entonces también w es = 0.

Es habitual para un experto en la especialidad el hecho de que los compuestos se presentan en forma de una mezcla con una distribución que está regulada en lo esencial por leyes estadísticas. En particular, los valores para los índices b, d, u, v y z constituyen por lo tanto unos valores medios.

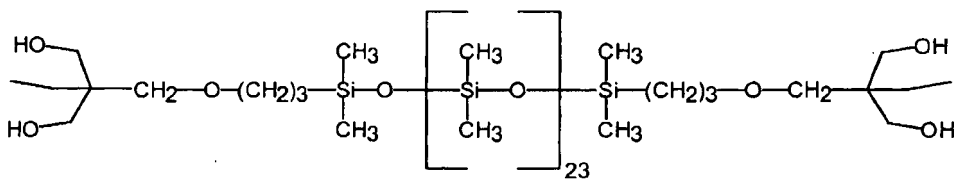
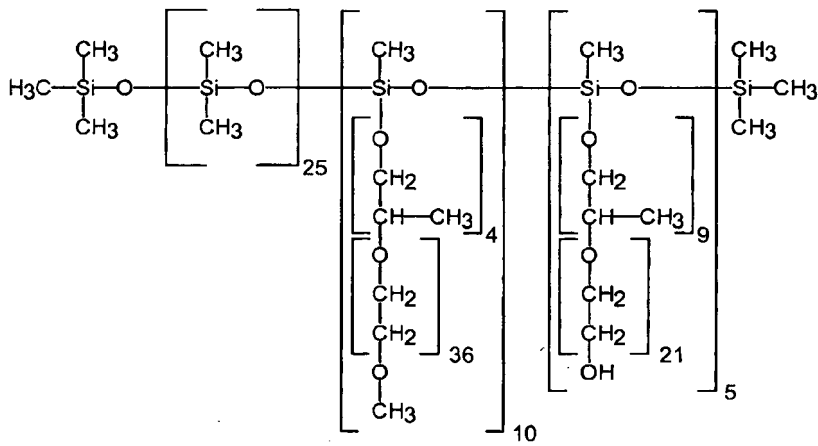
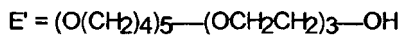
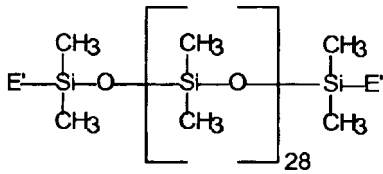
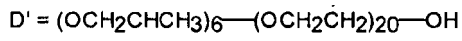
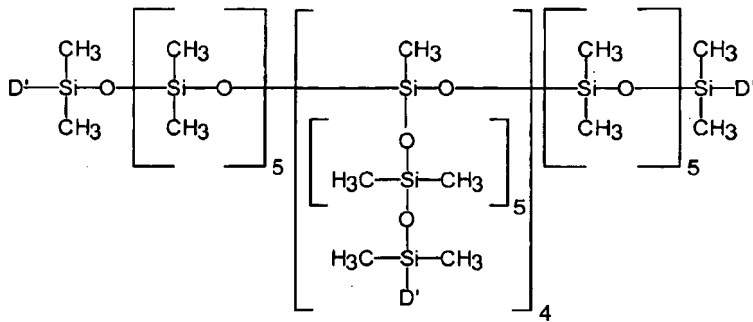
50 Unos ejemplos de derivados de siloxanos, que se pueden hacer reaccionar mediante una esterificación o transesterificación catalizada enzimáticamente de ácido acrílico y/o metacrílico o de ésteres de ácido acrílico o metacrílico, son:

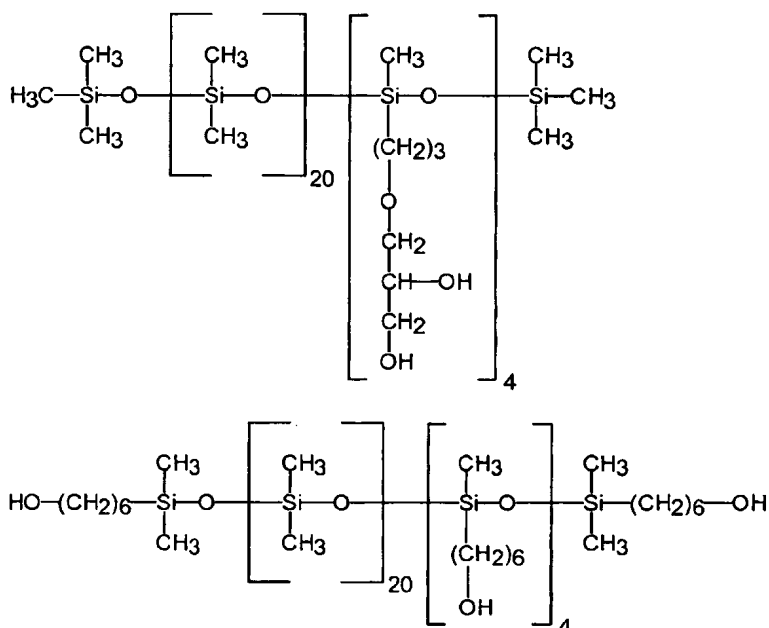












5 La esterificación o transesterificación enzimática de los ácidos acrílico y/o metacrílico o de los ésteres de los ácidos acrílico y/o metacrílico con los compuestos más arriba mencionados a unas bajas temperaturas, en particular de desde 20 grados C hasta 100 grados C, de manera preferida de desde 40 grados C hasta 70 grados C y en condiciones suaves, que es ventajosa a causa del color más claro del producto, de la evitación de la formación de productos secundarios, que en otro caso pueden proceder por ejemplo de unos catalizadores químicos, de la eliminación no complicada del catalizador enzimático desde el producto y de la evitación de una polimerización por radicales indeseada e incontrolada de los compuestos de acrilóilo y/o metacrilóilo.

10 Los derivados de siloxano con funciones de acrilóilo y/o metacrilóilo, obtenibles de esta manera, se distinguen por el hecho de que de un 5 % hasta un 100 % de todos los grupos hidroxilo presentes se han convertido químicamente en un éster de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico.

15 La acrilación y/o metacrilación transcurren de la mejor manera en unos altos rendimientos con unos ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico como moléculas de donantes, en particular el metacrilato y/o el acrilato de metilo, etilo o butilo.

20 Las enzimas, que se pueden emplear de manera preferida como catalizadores, son unas hidrolasas en particular estererasas, lipasas y proteasas. Un ejemplo concreto de ellas es la Novozym® 435. Las enzimas se pueden emplear en una forma pura o en una forma inmovilizada sobre un soporte, sobre el que ellas están unidas de manera química o física. La proporción del catalizador enzimático es en particular, referida al siloxano modificado que se emplea, de 0,1 % en peso a 20 % en peso, de manera preferida de 1 % en peso a 10 % en peso. El período de tiempo de reacción depende de la cantidad utilizada y de la actividad del catalizador enzimático y es, por ejemplo, hasta de 48 horas, de manera preferida hasta de 24 horas.

25 Con el fin de llegar en unas sencillas condiciones de reacción rápidamente a unos altos grados de conversión, es ventajoso utilizar un exceso de por lo menos 10 % en peso de ácido acrílico o respectivamente ácido metacrílico y/o de sus correspondientes ésteres (como donantes) en la mezcla de reacción.

30 El sistema de producción puede ser caracterizado o bien por medio de un reactor de recipiente con sistema de agitación o un reactor de lecho sólido. El reactor de recipiente con sistema de agitación puede estar provisto de un dispositivo para la separación por destilación del alcohol que ha sido puesto en libertad a partir del donante de ácido acrílico y/o metacrílico o respectivamente del agua que ha sido puesta en libertad a partir del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico.

La reacción se lleva a cabo de manera preferida hasta que se alcance el deseado grado de conversión. Se prefiere una realización de la reacción con una destilación simultánea, puesto que la eliminación del agua de reacción o

respectivamente del alcohol de reacción conduce a unos grados de conversión más altos en unos más cortos períodos de tiempo de reacción a causa del desplazamiento del equilibrio de la reacción.

Con el fin de conseguir unos grados de conversión lo más altos que sean posibles, ha de recomendarse la eliminación del agua de reacción o respectivamente del alcohol de reacción.

- 5 Después de haberse terminado la conversión química, el catalizador enzimático se puede separar mediante unas medidas técnicas apropiadas, tales como una filtración o decantación, y eventualmente se puede emplear múltiples veces.

10 El reactor de lecho sólido está dotado con unas enzimas inmovilizadas, siendo bombeada la mezcla de reacción a través de la columna rellena con un catalizador. Con una enzima inmovilizada sobre un soporte también es posible llevar a cabo la reacción en un lecho turbulento fluidizado.

15 La mezcla de reacción puede ser bombeada de un modo continuo a través de la columna, pudiéndose regular con la velocidad de fluencia el período de tiempo de permanencia y por consiguiente el deseado grado de conversión. También es posible bombear la mezcla de reacción en un circuito cerrado a través de la columna, pudiéndose separar por destilación al mismo tiempo, también en vacío, el agua de reacción o respectivamente el alcohol de reacción.

Otros métodos para la eliminación del agua de reacción o respectivamente del alcohol de reacción se pueden utilizar también, p.ej. los de absorción o pervaporación.

20 En una forma especial de realización del presente invento, los organopolisiloxanos se distinguen por el hecho de que ellos contienen un exceso de poliéter de 5 % en peso a 50 % en peso, de manera preferida de 5 % en peso a 40 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 % en peso a 30 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 10 % en peso a 20 % en peso. Estos organopolisiloxanos repercuten de una manera especialmente positiva sobre las propiedades reológicas de los barnices de sobreimpresión endurecibles por rayos UV y asimismo se pueden producir de acuerdo con el procedimiento más arriba descrito.

25 Los dióxidos de silicio modificados en su superficie, que se utilizan conforme al invento, se distinguen en una forma especial de realización, entre otras cosas, por el hecho de que ellos mejoran en por lo menos un 20 % a la transmisión de un barniz transparente que se endurece por rayos UV, con un índice de refracción de  $n_D^{20}$  = de 1,4000 a 1,5000, que contiene 5 % en peso de este dióxido de silicio modificado, en la comparación con un idéntico barniz endurecible por rayos UV que contiene 5 % en peso de un dióxido de silicio de referencia que ha sido tratado con una cera polietilénica. De manera preferida, la transmisión es mejorada en por lo menos un 25 %, en particular  
30 en un 30 %. En el caso del dióxido de silicio de referencia que ha sido tratado con una cera polietilénica, se trata de manera preferida del ACEMATT® OK 607, que es un producto comercial de la entidad Evonik Degussa, con una especificación según la información de producto 12/02, que por la presente se incluye expresamente en el contenido de la descripción del presente invento. Como un dióxido de silicio de referencia se pueden utilizar también unos  
35 dióxidos de silicio, que contienen el mismo dióxido de silicio no tratado y que están revestidos con una cera polietilénica.

De acuerdo con la información de producto 12/02, el ACEMATT® OK 607 tiene los siguientes datos de PC (ordenador personal)

Tabla 1:

Características y métodos de ensayo	Unidades	ACEMATT <sup>®</sup> OK 607
Pérdida por desecación durante 2 h a 105 °C apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-2	%	6
Pérdida por calcinación <sup>1)</sup> durante 2 h a 1.000 °C apoyándose en la norma DIN EN ISO 3262-1	%	13
Valor del pH al 5% en agua apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-0	--	6
Contenido de sulfato en forma de SO <sub>4</sub> determinado por espectroscopia de IR según un método de Degussa	%	1
Tamaño de partículas Valor medio (determinado por TEM = microscopio electrónico de transmisión) Valor de d50 (determinado por difracción de rayos láser)	µm	2 4,5
Tratamiento de la superficie		de modo orgánico
Densidad apisonada, no tamizado apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-11	g/l	115
Densidad apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-10	g/cm <sup>3</sup>	2.0
Índice de aceite apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-5	g/100 g	220
Contenido de SiO <sub>2</sub> <sup>2)</sup> apoyándose en la norma DIN EN ISO 3262-19	%	98

- 5 1) referido a la sustancia secada  
2) referido a la sustancia calcinada

Los valores que se mencionan en la Tabla 1 son unos valores medios que pueden variar en cuanto a las fluctuaciones naturales durante la producción o respectivamente en cuanto a los límites de error de los métodos de medición.

- 10 Para la detección de la transparencia mejorada se puede utilizar en principio cualquier barniz endurecible por UV con un índice de refracción que esté situado en el intervalo más arriba mencionado, en el que en un caso se ha incorporado un dióxido de silicio conforme al invento y en otro caso se ha incorporado un dióxido de silicio que está revestido con una cera de PE.

- 15 Los agentes de mateado que se utilizan conforme al invento se pueden preparar de acuerdo con un procedimiento en el que un dióxido de silicio secado o una suspensión del dióxido de silicio o una torta de filtro se pone en contacto con por lo menos un organopolisiloxano que contiene por lo menos un enlace múltiple, siendo el dióxido de silicio un ácido silícico precipitado o un ácido silícico pirógeno y siendo el organopolisiloxano un polímero de una silicona, un poliéter y un acrilato y/o un polímero de una silicona, un poliéter y un metacrilato.

- 20 El presente invento comprende por consiguiente unos procedimientos de revestimiento tanto en húmedo como también en seco.

Un procedimiento preferido comprende por lo menos una de las siguientes etapas:

- 25 a) hacer reaccionar una solución de un silicato de un metal alcalino con un agente de acidificación, de manera preferida en unas condiciones desde alcalinas hasta débilmente ácidas,  
b) opcionalmente añadir más cantidad de un agente de acidificación para el ajuste de un valor del pH de desde 7 hasta 2 mediando obtención de una suspensión de dióxido de silicio,  
c) opcionalmente separar por filtración el material sólido precipitado y

- d) opcionalmente secar el material sólido mediante una desecación durante un tiempo largo, p.ej. mediante un secador de tubo rotatorio o un secador de platos, o mediante una desecación durante un tiempo corto, p.ej. en un secador por atomización o en un secador rotatorio con evaporación instantánea, de manera tal que el producto tenga una humedad residual más pequeña que 10 %,
- 5 e) tratar el dióxido de silicio que así se ha obtenido, con el organopolisiloxano.

En las etapas a) y b) de este procedimiento conforme al invento se emplea como la solución acuosa de un silicato de un metal alcalino de manera preferida un silicato de sodio (un vidrio soluble) con una densidad de aproximadamente 1,343 kg/l, con una proporción ponderal de aproximadamente 27,3 % de SiO<sub>2</sub> y de aproximadamente 7,9 % de Na<sub>2</sub>O. Como un agente de acidificación se puede emplear cualquier ácido inorgánico, en particular un ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96 %) o CO<sub>2</sub>.

En la etapa a) la solución de silicato y el agente de acidificación se pueden llevar a reaccionar entre sí mediando agitación, tal como se describe p.ej. en el documento DE 31 44 299. El contenido de ese documento DE 31 44 299 es un objeto del presente invento. Opcionalmente, la adición del agente de acidificación o respectivamente la del agente de acidificación en común con un vidrio soluble puede efectuarse en una carga previa con agua o con silicato de sodio. Debería prestarse atención preferiblemente al hecho de que la precipitación se ha de llevar a cabo mediando el mantenimiento de un valor del pH desde débilmente ácido hasta alcalino. El valor del pH es en particular de 6 - 12. Opcionalmente, la precipitación se puede llevar a cabo con un valor constante del pH o con un índice de álcali constante.

En la etapa b) se ajusta, de manera preferida por medio de la adición de un agente de acidificación, en el presente caso en particular del agente de acidificación que ya se ha empleado para la precipitación, un valor del pH situado en la región ácida o neutra (un pH de desde 7 hasta 2).

En la etapa c) el dióxido de silicio que está contenido en la suspensión, eventualmente después de un período de tiempo de espera de 0 a 90 minutos, de manera preferida de 15 a 60 minutos, se puede separar por filtración y lavar con agua desionizada en unas condiciones neutras.

En la etapa d) el material sólido se seca de manera preferida mediante una desecación durante un tiempo corto, p.ej. en un secador por atomización, en un secador rotatorio con evaporación instantánea o mediante una desecación durante un tiempo largo, p.ej. en un secador de tubo rotatorio o en secador de bandejas, de manera tal que el producto tenga una humedad residual más pequeña que 10 %.

La modificación de las superficies en la etapa e) se puede llevar a cabo en diferentes momentos en el procedimiento más arriba descrito.

En una forma de realización 1) del procedimiento conforme al invento, en la suspensión de dióxido de silicio que se ha ajustado a un pH de 7 - 2 en la etapa b) se incorpora de 0,5 % en peso a 30 % en peso del organopolisiloxano que modifica a las superficies. La adición se efectúa de manera preferida durante un período de tiempo comprendido entre 1 y 30 minutos, en particular durante 5 a 15 minutos, y de manera preferida la conversión química se lleva a cabo en la etapa a) a la temperatura de reacción, a saber en particular a 50 grados C hasta 90 grados C, de manera preferida a 50 grados C hasta 65 grados C. A continuación, el dióxido de silicio modificado en su superficie se separa por filtración y se seca tal como se ha descrito para las etapas c) y d).

En una forma de realización 2) del presente invento, el dióxido de silicio que se ha obtenido de acuerdo con las etapas a) y b) se separa por filtración tal como se ha descrito para la etapa c), eventualmente se lava con agua desionizada y después de ello se suspende de nuevo con agua o con ácido sulfúrico o con una mezcla de agua y ácido sulfúrico. A continuación, se añade a la suspensión de 0,5 % en peso a 30 % en peso del organopolisiloxano que modifica a las superficies, y la suspensión así obtenida se atomiza en un secador por atomización, de manera tal que la modificación de las superficies se efectúa durante el proceso de desecación. Junto a esto se puede concebir la inyección simultánea de una suspensión de dióxido de silicio y de un siloxano. La desecación por atomización se efectúa a 200 grados C hasta 500 grados C, de manera tal que el producto tenga una humedad residual más pequeña que 10 %. El contenido de material sólido de la suspensión que se ha de atomizar puede ser hasta de 25 % en peso.

En una forma de realización 3) del procedimiento conforme al invento, el dióxido de silicio se produce y se seca tal como se ha descrito en las etapas a) - d). A continuación, el dióxido de silicio secado se reúne y se mezcla íntimamente con 0,5 % en peso

hasta 30 % en peso del polímero que modifica a las superficies. La adición del polímero se efectúa en el transcurso de 0 a 120 min, de manera preferida en el transcurso de 0 a 60 min, de manera especialmente preferida en el transcurso de 0 a 30 min.

La mezcla se sigue entremezclando durante 0 h hasta 2 h a 20 grados C hasta 150 grados C.

- 5 De manera preferida, la mezcladura se efectúa a 20 grados C hasta 100 grados C, de manera especialmente preferida a 20 grados C hasta 80 grados C. El proceso de mezcladura se lleva a cabo de manera preferida desde durante 0 h hasta 1 h y de manera especialmente preferida desde durante 0 min hasta 30 min.

10 Opcionalmente, en las formas de realización 1) y 2) se puede añadir todavía un agente auxiliar del emulsionamiento tal como p.ej. el LA-S 687 (de la entidad EVONIK TEGO Chemie GmbH). Esto es considerado como necesario en particular en el caso de unos compuestos orgánicos de silicio que no son solubles en agua.

15 Para la consecución de la deseada distribución de los tamaños de las partículas es recomendable, en las formas de realización 1 hasta 3, que después de la desecación de los ácidos silícicos modificados en su superficie se lleve a cabo una molienda de manera preferida junto con una simultánea clasificación por tamizado. Esta molienda se puede llevar a cabo en unos molinos de corriente transversal que son usuales en el comercio (p.ej. de la entidad Alpine o de la entidad Netzsch-Condux).

20 Para evitación de una fracción de granos con un tamaño excesivo o respectivamente de unas heterogeneidades, es conveniente, después de la desecación de los ácidos silícicos de precipitación modificados en su superficie o después de o durante la molienda, separar las partículas con un diámetro situado por encima de 50  $\mu\text{m}$ , de manera preferida por encima de 30  $\mu\text{m}$ , en particular por encima de 20  $\mu\text{m}$ . Esto se puede efectuar, según sea la finura del agente de mateado p.ej. mediante un correspondiente tamiz o una disposición de clasificación por tamizado, que también puede estar integrada en el molino.

25 Junto a las variantes de procedimiento 1 hasta 3 que se han descrito precedentemente, el presente invento abarca también un procedimiento, en el que la modificación de las superficies se lleva a cabo en forma de un revestimiento con molienda. Este procedimiento se distingue por el hecho de que un dióxido de silicio precipitado o un dióxido de silicio pirógeno se muele y se modifica en su superficie al mismo tiempo en un equipo de molienda, de manera preferida en un molino de chorros. De manera preferida, para ello se utilizan un molino tubular ovalado o un molino de chorros en espiral con una clasificación estática por tamizado o alternativamente un molino de chorros dirigidos en sentidos opuestos en un lecho fluidizado, o un molino de chorros en un lecho denso, de manera especialmente preferida con un clasificador neumático dinámico. De manera muy especialmente preferida se utiliza un molino de chorros con un clasificador por tamizado integrado tal como se describe en el documento DE 10 2006 048850. Es conocido por un experto en la especialidad cómo se puede hacer funcionar un molino de este tipo y como se puede inyectar y atomizar el agente de revestimiento.

35 Se ha manifestado como especialmente ventajoso que el gas de molienda tenga una presión de  $\leq 4$  bares (absolutos) y/o una temperatura más pequeña o igual que 180 grados C, de manera preferida más pequeña que 100 grados C.

40 El procedimiento de revestimiento en seco tiene algunas ventajas frente a los procedimientos de revestimiento en húmedo que precedentemente se han descrito, en particular cuando se utilizan unos organopolisiloxanos que contienen un exceso de poliéter de 5 % en peso a 50 % en peso, de manera preferida de 5 % en peso a 40 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 % en peso a 30 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 10 % en peso a 20 % en peso.

45 Este poliéter se separa por lavado en su mayor parte en el caso del procedimiento de revestimiento en húmedo. En el caso del procedimiento de revestimiento en seco, el poliéter, por el contrario, se deposita conjuntamente sobre el dióxido de silicio de una manera desde amplia hasta completa. Se obtienen por consiguiente unos productos con diferentes propiedades, donde los productos que contienen unos poliéteres de acuerdo con el invento confieren a los barnices unas ventajosas propiedades reológicas.

Como organopolisiloxanos que modifican a las superficies se pueden utilizar las sustancias descritas más arriba con más detalle.

50 En el procedimiento de producción conforme al invento, la adición de los organopolisiloxanos se efectúa de manera preferida de una forma tal que durante la reacción del organopolisiloxano con el dióxido de silicio se ajusta una relación del organopolisiloxano al dióxido de silicio de 0,5 g : 100 g a 30 g : 100 g, en particular de 2 g : 100 g a 20 g : 100 g, especialmente de 3 g : 100 g a 13 g : 100 g.

La modificación de las superficies puede efectuarse, tal como se ha descrito precedentemente, antes, durante o después de una molienda o de una desecación. El agente de modificación de las superficies puede ser añadido en tal caso sin diluir como una sustancia pura o en una forma diluida como una emulsión acuosa.

5 La cantidad y el tipo del organopolisiloxano se pueden escoger, en una forma de realización especial, de tal manera que el dióxido de silicio modificado mejora en por lo menos un 20 % a la transmisión de un barniz transparente endurecible por rayos UV con un índice de refracción de  $n_D^{20} = 1,4000$  a 1,5000, que contiene 5 % en peso de este dióxido de silicio modificado, en la comparación con un barniz idéntico que contiene 5 % en peso de un dióxido de silicio de referencia que ha sido tratado como una cera polietilénica.

10 Los barnices de sobreimpresión que se endurecen por rayos UV en el sentido del presente invento, se convierten después de una irradiación con luz UV pasando por una reacción química, de manera preferida en el intervalo de unas fracciones de segundo, en un estado sólido. En tal caso se forma una película sólida y seca. Se pueden utilizar todos los sistemas de barnices endurecibles por rayos UV o respectivamente todos los componentes de sistemas de barnices endurecibles por rayos UV que son conocidos por un experto en la especialidad, siempre y cuando que estén contenidos los dióxidos de silicio modificados con organopolisiloxanos que se han descrito arriba con más  
15 detalle como agentes de mateado.

Unos ejemplos de citas bibliográficas en las que se pueden consultar unas correspondientes composiciones son: Petry V. (20.04.2004): What ist he influence of photoinitiators on matting of UV-cured coatings? [¿Cuál es la influencia de los agentes fotoiniciadores sobre el mateado de los revestimientos curados por rayos UV?] Fatipek [Fabr](2004) y BASF AG (1999): The hart of coatings [El endurecimiento de revestimientos] - Laromer y Lucirin Rohstoffe für Strahlungshärtung [Materias primas para el endurecimiento por radiaciones] así como Meichsner, G. (2003): Grundlagen der UV-Härtung [Fundamentos del endurecimiento por rayos UV] en: Meichsner, G. [Fabr] (2003) Spezielle Technologie UV [Tecnología especial de los rayos UV] - Escrito de Conferencia, y además K.P. Schottenloher: Mattierung von strahlungshärtenden Lacken [Mateado de barnices que se endurecen por radiaciones], Trabajo de diplomatura en la Escuela Superior de Esslingen (2004).  
20

25 Los barnices que se endurecen por rayos UV del presente invento comprenden unos monómeros o respectivamente oligómeros reactivos como agentes aglutinantes. Se prefieren los acrilatos, metacrilatos o acrilatos sustituidos o metacrilatos sustituidos o las resinas de poliésteres insaturados, de manera preferida se utilizan como agentes aglutinantes unos epoxi-, poliéster-, poliéter-, oligoéter- o poliuretano-acrilatos o poliuretano-metacrilatos.

30 Como polímeros acrílicos especialmente apropiados se han manifestado también unos copolímeros constituidos sobre la base de un acrilato, un metacrilato y/o unos derivados sustituidos con alquilo de los mismos. Estos polímeros acrílicos pueden ser por lo tanto p.ej. unos copolímeros de un acrilato con un metacrilato o unos copolímeros de un acrilato con unos derivados sustituidos con alquilo de un acrilato o metacrilato. Son especialmente adecuados también unos copolímeros del acrilato de metilo con unos derivados sustituidos con alquilo del metacrilato. Un copolímero especialmente apropiado es p.ej. uno que está constituido sobre la base del metacrilato de metilo y del acrilato de metilo (Plex 8671 F, Evonik Röhm GmbH). Como polímero acrílico para la composición conforme al invento son apropiadas evidentemente también unas mezclas de los copolímeros que se han mencionado con anterioridad.  
35

Junto al agente aglutinante y al agente de mateado, los barnices de sobreimpresión endurecibles por rayos UV conformes al invento pueden contener unas sustancias auxiliares tales como p.ej. unos agentes fotoiniciadores, unos agentes de igualación, unos agentes antioxidantes, unos agentes humectantes, tales como por ejemplo el BYK 2900, unos pigmentos, unas ceras microcristalinas, unos disolventes orgánicos o agua.  
40

Los agentes fotoiniciadores forman radicales al ser sometidos a iluminación e inducen una polimerización. Como un agente fotoiniciador en el barniz de sobreimpresión que se endurece por rayos UV conforme al invento, se utiliza de manera preferida benzofenona. Para la composición conforme al invento se pueden escoger sin embargo también  
45 otros conocidos agentes fotoiniciadores. Además, entre la clase de las  $\alpha$ -hidroxicetonas o respectivamente de sus derivados, se puede utilizar de manera preferida la hidroxí-ciclohexil-fenil-cetona. Son obtenibles comercialmente estos agentes fotoiniciadores p.ej. como Irgacure 184, Irgacure 500, Irgacure 2959 o Darocure 1173, (Ciba Specialty Chemicals, Basilea). Por ejemplo, también unas  $\alpha$ -aminocetonas, unos acil-óxidos de fosfina y sus respectivos derivados se adecuan como tales agentes iniciadores.

50 La composición que se endurece por rayos UV conforme al invento puede contener por lo menos un disolvente orgánico, entrando en consideración como tal disolvente numerosos disolventes que son conocidos usualmente para tales composiciones, p.ej. terpenos, alcanos, compuestos aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres, éteres o unas mezclas de estos compuestos. Unos disolventes preferidos son etanol, acetato de butilo, isopropanol, isobutanol, metoxipropanol, metil-etil-cetona, o unas mezclas de los mismos.

55 La cantidad del disolvente utilizado en la composición se puede hacer variar libremente dentro de los límites usuales y usualmente se ajusta tomando en consideración la reología y la formación de películas que se necesitan en el

caso de la respectiva aplicación y en las condiciones del aire de salida y de desecación que son específicas para el uso, antes del endurecimiento por rayos UV.

5 La composición conforme al invento puede contener también por lo menos un aditivo de igualación, por ejemplo el Byk 3510, que es un poli(dimetilsiloxano) modificado con un poliéter, que de manera preferida se puede utilizar con una proporción ponderal hasta de 0,6 % en peso a 1,2 % en peso.

10 La composición que se endurece por rayos UV conforme al invento puede contener también por lo menos un aditivo antiespumante, en dependencia de las respectivas condiciones que se presentan durante el proceso de revestimiento. Los agentes antiespumantes son por regla general unos agentes tensioactivos iónicos o no iónicos y pueden contribuir al mejoramiento de la formación de las películas. Un agente antiespumante dado a modo de ejemplo es el Byk 088, que es una combinación de polímeros y polisiloxanos que destruyen la espuma, la cual se emplea con una proporción de 0,1 % en peso a 0,5 % en peso para la reducción o respectivamente para la evitación de unas perturbadoras inclusiones de aire en el material de revestimiento.

15 Los barnices de sobreimpresión endurecibles por rayos UV contienen de manera preferida de 3 % en peso a 30 % en peso, de manera preferida de 5 % en peso a 20 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 8 % en peso a 15 % en peso de los dióxidos de silicio modificados con organopolisiloxanos.

20 Tal como ya se ha señalado con anterioridad, los dióxidos de silicio modificados en su superficie, que se utilizan en los barnices endurecibles por rayos UV de acuerdo con el invento y que se han descrito más arriba con más detalle, se pueden emplear para el mateado de diferentes tipos de barnices, tales como p.ej. barnices para muebles, barnices para pintores artísticos, revestimientos de bobinas, barnices de CN (nitrato de celulosa) o tintas de sobreimpresión o tintas de impresión endurecibles por rayos UV.

Los datos físicos y químicos de los ácidos silícicos de precipitación conformes al invento se determinaron con los siguientes métodos:

#### **Determinación de la transmisión de los barnices**

25 La medición de la transmisión se efectuó con un fotómetro espectral de UV/Vis Specord 200 de la entidad ANALYTIK JENA GmbH en unas cubetas de cuarzo de 1 cm a la temperatura ambiente frente al aire como referencia. La anchura de las rendijas y la amplitud de los pasos fueron de 2 nm.

30 Para esto se dispone previamente un barniz endurecible por rayos UV con un índice de refracción  $n_D20 = 1,4000$  a 1,5000 y se incorporan 2,5 g del respectivo agente de mateado (un dióxido de silicio modificado en su superficie). En este caso el agente de mateado es dispersado a la temperatura ambiente con un agitador de palas durante 10 min., con 2.000 revoluciones/min., en 50 g del barniz endurecible por rayos UV. El dispersamiento se efectuó en un vaso para mezclado de PE con una capacidad de 180 ml a la temperatura ambiente. Los diámetros de las palas del agitador son de 43 mm. A continuación, la dispersión recientemente preparada se llenó en unas cubetas de cuarzo con una capacidad de 1 cm y se registraron los espectros de UV/Vis, en transmisión entre 190 nm y 1.100 nm.

#### **Absorción de DBP**

35 La absorción de DBP (índice de DBP), que es una medida de la capacidad de absorción del dióxido de silicio, se determina, apoyándose en la norma DIN 53601, de la siguiente manera:

40 12,50 g de un dióxido de silicio en forma de polvo o de forma esférica que tiene un contenido de humedad de 0 % en peso a 10 % en peso (eventualmente el contenido de humedad se ajusta por medio de una desecación a 105 °C en el armario de desecación) se añaden a la cámara de la amasadora (artículo número 279 061) del Absorptometer (aparato medidor de la absorción) de Brabender "E". En el caso de unos granulados se utiliza la fracción granulométrica de 3,15 a 1 mm (con unos tamices de acero inoxidable de la entidad Retsch) (mediante una suave compresión sobre los granulados con una espátula de material sintético a través del tamiz con una anchura de poros de 3,15 mm). Mediante una constante mezclado (con una velocidad de rotación de las palas de la amasadora de 45 125 rpm (revoluciones por minuto)) se le añade gota a gota a la mezcla a la temperatura ambiente, a través del aparato "Dosimaten Brabender T 90/50", ftalato de dibutilo con una velocidad de 4 ml/min. La introducción y la mezclado se efectúan con un consumo de fuerza solamente pequeño y se vigilan con ayuda del indicador digital.

50 Hacia el final de la determinación, la mezcla se vuelve pastosa, lo cual se indica mediante un aumento en pendiente pronunciada del consumo de fuerza. En el caso de un indicador de 600 dígitos (momento de torsión de 0,6 Nm) mediante un contacto eléctrico se desconectan tanto la amasadora como también la adición dosificada de DBP. El motor sincrónico para la aportación de DBP está acoplado con un dispositivo contador digital, de manera tal que se puede leer el consumo de DBP en ml.



Evaluación

La absorción de DBP se indica en g/100 g y se calcula con ayuda de la siguiente fórmula a partir del consumo de DBP que se ha medido. La densidad del DBP es a 20 °C típicamente de 1,047 g/ml.

La absorción de DBP en g/100 g = el consumo de DBP en ml \* la densidad del DBP en g/ml \* 100 / 12,5 g.

- 5 La absorción de DBP es definida para el dióxido de silicio seco, anhidro. En el caso de la utilización de unos dióxidos de silicio húmedos, el valor ha de ser corregido mediante la siguiente tabla de correcciones. El valor de corrección correspondiente al contenido de agua se suma al valor de DBP que ha sido determinado experimentalmente; p.ej. un contenido de agua de 5,8 % significaría una adición de 33 g/100 g para la absorción de DBP.

10 **Tabla 2: Tabla de correcciones para la absorción de ftalato de dibutilo - anhidro -**

% de agua	,% de agua				
	,0	,2	,4	,6	,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

**Determinación de la humedad de los dióxidos de silicio**

- 15 De acuerdo con este método, apoyándose en la norma ISO 787-2, se determinan las porciones volátiles (que se denominan en lo sucesivo "humedad" por motivos de sencillez en la exposición) de unos dióxidos de silicio después de una desecación durante 2 horas a 105 grados C. Esta pérdida por desecación se compone por lo general predominantemente a base de la humedad del agua.

Realización

- 20 En un vaso para pesaje seco con una tapa esmerilada (diámetro 8 cm, altura 3 cm) se pesan inicialmente, con una precisión de 0,1 mg, 10 g del ácido silícico en forma de polvo, de forma esférica o granular (pesaje de entrada E). La muestra, estando abierta la tapa, se seca durante 2 h a 105 ± 2 grados C en un armario de desecación. A continuación, el vaso de pesaje se cierra y se enfría en un armario desecador con gel de sílice como agente de desecación hasta la temperatura ambiente. El pesaje de salida A se determina gravimétricamente.
- 25 Se determina la humedad en % según  $(E \text{ en g} - A \text{ en g}) * 100 \% / E \text{ en g}$ .  
La medición se efectúa como una doble determinación.

**Determinación de la pérdida por calcinación**

Durante 2 h a 1.000 °C después de una desecación, según las normas DIN 55 921/3,4 e ISO 3262

**Determinación de la d<sub>50</sub>**

- 30 **Distribución de tamaños de los conglomerados mediante una difracción de rayos láser (Coulter)**

**Aparatos:**

- Aparato de difracción de rayos láser, de la entidad Coulter  
 Dedo de ultrasonidos de la entidad Bandelin, tipo HD 2200 con Horn DH 13 G  
 Baño de refrigeración 80 ml  
 35 Pipeta de Eppendorf de 5 ml  
 Vaso de centrifuga, altura 7 cm, Ø (diámetro) 3 cm

Cubeta de Petri, altura 4 cm, Ø 7 cm  
 Recipiente de Dewar, altura 21 cm, Ø 4 cm  
 Termómetro digital, precisión  $\pm 0,1$  K  
 Productos químicos:

- 5 Etanol, p.A. (analíticamente puro), de la entidad Merck  
 Triton X-100, de la entidad Merck  
 Hexametáfosfato de sodio, de la entidad Baker

Preparación previa de las muestras

- 10 Los granulados se añaden a un mortero y los trozos de granulados de grano grueso se desmenuzan, no se trituran en un mortero.

- 15 1 g de un dióxido de silicio no envejecido (intervalo de tiempo para la producción, como máximo 10 días) se pesa inicialmente en un vasito de bordes rodantes con una capacidad de 30 ml y se reúne con 20 ml de una solución de dispersión (20 g de hexametáfosfato de sodio completados hasta 1.000 ml con agua desmineralizada). A continuación, la muestra se coloca en un baño de refrigeración, que impide el fuerte calentamiento de la suspensión y se trata durante 1 min con ultrasonidos (potencia 20 W, impulsos 80 %). Por cada tipo de ácido silícico se producen consecutivamente tres muestras de la solución de dispersión.

Hasta que se efectúe la adición de las muestras al módulo para líquido, la suspensión se añade a una cubeta de Petri provista de un agitador magnético, con el fin de impedir una eventual sedimentación.

- 20 Realización:

Antes del comienzo de la medición se deja que el aparato y el módulo para líquido funcionen en caliente durante por lo menos 30 min y el módulo (con la regleta de menú "regulación/enjuague") se enjuaga automáticamente durante 10 min.

- 25 En la regleta de regulación del software (programa lógico) de Coulter se escoge a través del punto del menú "mediciones" la ventana de fichero "calcular el modelo Opt." y se establece el índice de refracción (índice de refracción del líquido real = 1,332; índice de refracción del material real = 1,46, Imaginario = 0,1). En la ventana de fichero "ciclo de medición" se ajustan la potencia de la velocidad de bombeo a 26 % y la potencia de los ultrasonidos a 3 %. Se han de activarlos puntos de ultrasonidos "durante la adición de las muestras", "antes de cada medición" y "durante la medición".

- 30 Adicionalmente en esta ventana de fichero se escogen los siguientes puntos:

Medición del desfase (1 x (vez) por día)

Ajustar

Medición básica del fondo

Ajustar la concentración de medición

- 35 Introducir información sobre la muestra

Introducir información sobre la medición

Iniciar 2 mediciones

Enjuagar automáticamente

Con datos PIDS (Proporcionales - Integrales - Derivadas)

- 40 Después de haberse terminado la calibración, se efectúa la adición de las muestras. Se añade un ácido silícico dispersado durante tanto tiempo hasta que se haya alcanzado una absorción de la luz de aproximadamente 45 % y al aparato avise OK (correcto).

La medición se efectúa con el Modelo de Fraunhofer, utilizándose el programa lógico del aparato de difracción de rayos láser LS 230, de la entidad Coulter

- 45 Antes de cada adición de una muestra se llevan a cabo tres determinaciones dobles que duran 60 segundos.

A partir de la curva de datos en bruto, el software calcula la distribución de tamaños de partículas sobre la base de la distribución de volúmenes.

**Determinación del contenido de C****Aparatos:**

C-mat 500 de la entidad Ströhlein Instruments

Báscula para análisis

5 Navecilla de porcelana con tapa

Pincita

Cuchara dosificadora

Reactivos

10

Muestra testigo 077-2 para Análisis de Euro (de la entidad Ströhlein Instruments)

Oxígeno

Realización

15

Medición de la muestra testigo

Primeramente se mide la muestra testigo. Para esto, sobre una navecilla de porcelana enfriada a la temperatura ambiente y calcinada, se pesan inicialmente 0,14 - 0,18 g de la muestra testigo en una báscula para análisis. Al manipular la tecla de comienzo, se traslada el peso, puesto que la báscula está acoplada con el "C-mat". La navecilla debe ser desplazada en el transcurso de 30 segundos hasta el centro del tubo de combustión. Después de haberse terminado la combustión, el valor medido se convierte en impulsos y se evalúa por el ordenador. Se llevan a cabo 2 y más determinaciones. Eventualmente el factor del aparato debe ser ajustado de nuevo. El factor se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula

25

$$\text{Factor} = \frac{\text{Valor nominal} * \text{pesaje inicial} * 100}{\text{Impulsos}}$$

30

Medición de las muestras de dióxido de silicio

Después de haber determinado el factor, se miden las muestras de dióxido de silicio. Para esto se pesan inicialmente en cada caso 0,04 - 0,05 g del ácido silícico en una navecilla de porcelana y la navecilla de porcelana se cubre con una tapa de porcelana. A continuación, las muestras de ácido silícico se miden de un modo análogo a como se hizo para la muestra testigo. En el caso de unas desviaciones > 0,005 % se llevan a cabo una tercera medición y eventualmente otras mediciones más y se calcula el valor medio.

35

Evaluación

40

El contenido de carbono se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de C} = \frac{I * F * 10^{-5}}{E * 1.000}$$

45

En este caso significan I = impulsos

F = factor

E = pesaje inicial en g.

Indicación de los resultados

50

El resultado se indica en 2 sitios después de la coma en % de C

Observación

La manipulación del "C-mat 500" se puede tomar de las instrucciones de manejo de la entidad Ströhlein Instruments.

### **Determinación de los valores de reflectómetro**

#### Fundamentos

- 5 La influencia ejercida sobre la capacidad de reflexión mediante una deliberada asperización de las superficies de las películas de barniz es la propiedad sobresaliente de los ácidos silícicos para mateado. El valor de reflectómetro es por consiguiente un importante criterio para la caracterización de las películas de barniz mateadas.

#### Principio

- 10 Con este método se realizan declaraciones directas acerca de la capacidad de reflexión y por consiguiente acerca de la característica de brillo de las superficies de las películas de barniz así como declaraciones indirectas acerca del grado de su asperización.

#### Aparatos

Reflectómetro con una geometría de medición de acuerdo con la norma DIN 67530, ensayado de acuerdo con la norma DIN 67530 (p.ej. el Haze-gloss de BYK-Instruments).

#### Realización

- 15 Una premisa para efectuar la medición es que las superficies de las películas de barniz que se han de medir han de ser planas, limpias y endurecidas.

- 20 La medición ha de llevarse a cabo en por lo menos 3 sitios representativos de la muestra. Si se consiguiesen unas desviaciones demasiado grandes de las mediciones individuales, por regla general debería efectuarse una medición renovada en los sitios representativos o se debería de aumentar a  $> 3$  el número de las mediciones individuales. En el aparato Haze-gloss de BYK se indica en el presentador visual la desviación típica de las mediciones. Si la desviación típica  $s$  es  $> 0,5$  ha de recomendarse la realización de las medidas técnicas más arriba mencionadas.

El valor medio ha de indicarse con una precisión de 1 sitio decimal.

#### Observación acerca de la geometría de medición

- 25 En el caso de la caracterización de unas superficies mateadas de películas de barnices de sobreimpresión se ha acreditado efectuar la medición con la geometría de medición de  $60^\circ$ .

### **Determinación de las propiedades reológicas**

#### Fundamentos

- 30 Los agentes de mateado constituidos sobre la base de dióxidos de silicio modifican las propiedades reológicas de unos barnices. Estas modificaciones se pueden expresar en la constitución de un comportamiento no newtoniano de la fluidez, tales como unos límites de fluidez, así como unos efectos de viscosidad estructural y de tixotropía. Por lo general estos métodos se pueden medir con un viscosímetro rotatorio apoyado en bolas.

En el caso de una precisión insuficiente del viscosímetro rotatorio apoyado en bolas han de llevarse a cabo unas mediciones con un viscosímetro rotatorio o respectivamente oscilante apoyado en aire.

#### Aparatos

- 35 Par de Anton  
Cilindro de medición CC 27  
Cilindro de medición CC 39  
Vaso de medición de un solo uso  
Ordenador de regulación y evaluación

40

Prescripción de trabajo

Sistema de medición

El sistema de medición de cilindros coaxiales se compone de un cuerpo de medición, un vaso de medición de un solo uso y un soporte de vasos de medición.

5 Están a disposición 2 diferentes cuerpos de medición.

Cilindro de medición (cuerpo rotatorio)	Intervalo de viscosidades	Cantidad llenada
CC 27	Barnices de viscosidad mediana hasta alta	17 ml
CC 39	Barnices de viscosidad baja hasta mediana	65 ml

**Medición de la transparencia y de la densidad**

10 En el caso del empleo de unos agentes de mateado en barnices transparentes, en dependencia del agente de mateado y del sistema de agente aglutinante que se emplean puede aparecer un velo más o menos pronunciado, que confiere a la película de barniz transparente un tono concomitante azulado. Por lo tanto, este efecto es denominado también velo azul. Los datos analíticos de ensayo de los agentes de mateado no permiten sacar ninguna conclusión acerca de este efecto. Con un densitómetro o respectivamente con un aparato de medición cromática este efecto se puede averiguar por técnica de mediciones de manera reproducible en unos barnices mateados que han sido preparados previamente de un modo correspondiente.

15 Mediante la aplicación de unas películas de barniz sobre unos discos de vidrio de color negro, según sea el pronunciamiento del velo se disminuye la intensidad cromática del disco de vidrio de color negro. Por medio de la medición de la densidad = intensidad cromática a través de la capa de barniz se puede realizar indirectamente una declaración acerca del pronunciamiento del velo.

20 Aparatos

Aparato de medición cromática SpectroEye Gretag Macbeth

Prescripción de trabajo

25 Calibración

El aparato dispone de una rutina para la calibración propia. Ésta se efectúa inmediatamente después de una conexión del aparato.

Ajuste de base

30 En el menú principal > ajustes > referido al usuario > medición según una norma > condiciones de medición han de escogerse los siguientes ajustes:

Parámetro	Ajuste
Filtro físico	No
Referencia de blanco	Absoluto
Tipo de luz	D65
Ángulo de observación	10°
Norma de densidad	DIN

35 En la ventana de medición > función de medición hay que escoger la función “densidad”.  
 En la ventana de medición > absoluta/diferencia hay que cambiar la función “absoluta”.  
 En la ventana de medición > gráfica/numérica hay que cambiar la función “numérica”.  
 En la ventana de medición > filtro de densidad hay que escoger el filtro “amarillo”.  
 En el presentador visual aparece Dy para la “medición de la densidad con un filtro amarillo”.  
 En la ventana de medición > formación del valor medio la formación automática del valor medio se puede ajustar con preestablecimiento del número de los valores.

En la ventana de medición > filtro de densidad hay que escoger el filtro amarillo.

#### Medición

5 Hay que ajustar a "muestra" el aparato en la ventana de medición con la rueda rotatoria. Mediante apriete de la tecla de medición se inicia la medición. Se llevan a cabo por lo menos 5 mediciones. Hay que prestar atención a que los sitios de las mediciones no tengan ningún tipo de deterioros, tales como cráteres, inclusiones, arañazos, burbujas de aire, etc. La mayor desviación admisible entre el valor más bajo y el valor más alto debe de ser  $D = 0,05$ . A partir de los datos de medición determinados hay que formar un valor medio (siempre que no se haya activado automáticamente).

10 Producción del barniz de sobreimpresión endurecible por rayos UV mateado.

Antes de la utilización el barniz de base brillante es homogeneizado con el agitador de palas a 2.000 rpm. En 100 partes en peso de este barniz de base se ensayan los agentes de mateado que se han de investigar.

- 15
- a) con el mismo pesaje inicial (con el fin de representar las diferencias en los valores de reflectómetro del barniz mateado aplicado),
  - b) con diferentes pesajes iniciales (con el fin de obtener el mismo valor de reflectómetro con un grosor de película seca de 15  $\mu\text{m}$ )
  - c) con diferentes pesajes iniciales (con el fin de determinar con la misma viscosidad los valores de reflectómetro que se pueden conseguir).

20 en la comparación con la correspondiente muestra patrón. Después de una cuidadosa incorporación con ayuda de una espátula, el agente de mateado es dispersado dentro de un vaso de PE que tiene una capacidad de 350 ml con un agitador de palas durante 10 min a 2.000 rpm.

Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación del invento y no deben restringir su alcance de protección tal como se expone en las reivindicaciones de patente.

#### Ejemplo 1

25 Preparación del agente de mateado conforme al invento

30 En un molino de chorros dirigidos en sentidos opuestos de lecho fluidizado Aeroplex AFG 200 de la entidad Hosokawa Alpine AG se molió el ácido silícico precipitado ACEMATT® HK 400 de la entidad Evonik Degussa GmbH con una temperatura de entrada del aire de molienda de 76 °C (temperatura del recinto interno de la cámara de molienda = 60 °C) y con una presión de 0,4 bares (absolutos) y se cubrió con el silicona-poliéter-acrilato Tego® Rad 2300 de la entidad Evonik Goldschmidt GmbH.

35 En este caso, el agente de revestimiento se inyecta y atomiza dentro del molino a través de una tobera para dos materiales, que se encuentra situada en el mismo plano que el de las toberas de molienda (3 toberas de molienda a una distancia de 120° y entre dos de estas toberas de molienda, la tobera para dos materiales a una distancia de 60°). La cantidad del silicona-poliéter-acrilato se calcula de tal manera que, referido al peso total del producto final, se ajuste un contenido de carbono de 3,2 % en peso. El producto tiene un valor de  $d_{50}$  de 4,7  $\mu\text{m}$ .

#### Ejemplo comparativo 1:

Se trata en esta caso del agente de mateado ACEMATT® OK 607, que es vendido por la entidad Evonik Degussa.

#### Ejemplo comparativo 2:

En este caso se trata de los productos Syloid RAD 2005 de la entidad Grace, obtenibles comercialmente.

40 Ejemplo comparativo 3:

En este caso se trata de los productos Syloid RAD 2105 de la entidad Grace, obtenibles comercialmente.

#### Resultados de técnica de aplicaciones

Se produjo de la siguiente manera una tinta de sobreimpresión endurecible por rayos UV mateada con los agentes de mateado más arriba mencionados:

Receta:

Pos.	Materia prima	Contenido	Fabricante	Cantidad (gramos)
1	Laromer <sup>®</sup> PO 43 F	Forma de suministro	BASF	87,70
2	Ebecryl <sup>®</sup> P 116	Forma de suministro	Cytec	5,0
3	Benzofenona			8
4	Lucirin <sup>®</sup> TPO-L		BASF	0,3
5	Agentes de mateado	Véanse los Ejemplos		10
6	Byk 2009		Byk-Chemie GmbH	*

\* La cantidad del Byk 2009 es de 3 % en peso, referida al peso de las Pos. 1-5.

5 Las materias primas individuales se pesan inicialmente de un modo escalonado en el orden de sucesión más arriba mencionado y se homogeneizan mediante un aparato disolventador de laboratorio (con 8.000 revoluciones por minuto, durante 30 minutos). Una homogeneización debe de efectuarse en cada caso después de las posiciones 3 y 4. Después de la posición 4, el barniz transparente de base se agita hasta la disolución completa de todos los componentes sólidos.

10 Las muestras de barniz individuales fueron impresas por una parte en una máquina de la entidad Prüfbau (en la tabla de resultados, abreviada como "Prüfbau") con 2 g/m<sup>2</sup> sobre un cuerpo brillante negro que tiene un valor inicial del brillo de 72.

El segundo ensayo se realizó con un aparato impresor de pruebas Flexiproof de la entidad Erichsohn, (en la tabla de resultados, abreviada como "Flexiproof") el volumen de los cangilones del rodillo fue de 6 ml/m<sup>2</sup>, como base sirvió una chapa de aluminio impresa en negro, con un grado de brillo de 81.

15 El endurecimiento de los barnices se efectuó bajo una lámpara de UV con una potencia eléctrica de conexión de 200 vatios, regulada a un 75 %, con una velocidad de avance de 50 m/minuto.

Resultados de las mediciones del brillo (60°)

Agente de mateado	Prüfbau	Flexiproof
<b>De acuerdo con el invento, según el Ejemplo 1</b>	15	15
<b>Ejemplo comparativo 1</b>	19	16
<b>Ejemplo comparativo 2</b>	21	32
<b>Ejemplo comparativo 3</b>	20	26

20 Los resultados muestran que con el agente de mateado conforme al invento se consiguen unos más pequeños grados de brillo, es decir un mateado manifiestamente mejor que con los productos del estado de la técnica.

## REIVINDICACIONES

1. Barniz endurecible por rayos UV, caracterizado por que  
 5 él comprende por lo menos un dióxido de silicio modificado en su superficie, estando por lo menos algunas partes de las partículas de dióxido de silicio cubiertas con por lo menos un organopolisiloxano y por que por lo menos un organopolisiloxano contiene por lo menos un enlace múltiple, el dióxido de silicio modificado en su superficie tiene un contenido de C de 1 % en peso - 20 % en peso, el dióxido de silicio es un ácido silícico precipitado o un ácido silícico pirógeno y el organopolisiloxano es un polímero de una silicona, un poliéter y un acrilato y/o un polímero de una silicona, un poliéter y un metacrilato.
- 10 2. Barniz endurecible por rayos UV de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el dióxido de silicio modificado en su superficie tiene por lo menos uno de los siguientes parámetros físicos y químicos:
- 15  $d_{50}$ : de 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , de manera preferida de 1  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferida de 1  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferida de 2  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$  y de manera muy especialmente preferida de 3  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$
- 20 DBP: 100 g/100 g - 600 g/100 g, de manera preferida 150 g/100 g - 500 g/100 g, de manera especialmente preferida 200 g/100 g - 450 g/100 g y de manera muy especialmente preferida 250 g/100 g - 400 g/100 g
- Contenido de C: 1 % en peso - 10 % en peso y de manera preferida 2 % en peso - 8 % en peso.
3. Barniz endurecible por rayos UV de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que  
 25 el dióxido de silicio modificado en su superficie mejora en por lo menos un 20 % la transmisión de un barniz endurecible por rayos UV, con un índice de refracción de  $n_D20 = 1,4000$  a  $1,5000$ , que contiene 5 % en peso de este dióxido de silicio modificado en su superficie, en la comparación con un idéntico barniz que contiene 5 % en peso de un dióxido de silicio de referencia que ha sido tratado con una cera polietilénica.
- 30 4. Barniz endurecible por rayos UV de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que en el caso del dióxido de silicio de referencia se trata del ACEMATT® OK 607.
- 35 5. Barniz endurecible por rayos UV de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que en el caso de los organopolisiloxanos se trata de unos ésteres de ácido acrílico y/o de unos ésteres de ácido metacrílico de siloxanos con funciones hidroxilo y/o de siloxanos modificados con polialquileno.
- 40 6. Barniz endurecible por rayos UV de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que el polisiloxano contiene un exceso de poliéter de 5 % en peso a 50 % en peso, de manera preferida de 5 % en peso a 40 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 % en peso a 30 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 10 % en peso a 20 % en peso.
- 45 7. Barniz endurecible por rayos UV de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que se trata de un barniz transparente o de un barniz pigmentado.
- 50 8. Barniz endurecible por rayos UV de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que él comprende un agente aglutinante constituido sobre la base de unos monómeros o respectivamente oligómeros reactivos, de manera preferida de unos acrilatos o acrilatos sustituidos, de manera especialmente preferida de unos epoxi-, poliéster-, poliéter-, oligoéter- o poliuretano-acrilatos.
- 55 9. Barniz endurecible por rayos UV de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que él comprende de 3 % en peso a 30 % en peso, de manera preferida de 5 % en peso a 20 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 8 % en peso a 15 % en peso del dióxido de silicio modificado con organopolisiloxanos y/o de por lo menos un componente que se selecciona entre el conjunto que se compone de  
 60 agentes fotoiniciadores, agentes de igualación, agentes antioxidantes, pigmentos, ceras microcristalinas, disolventes orgánicos y agua.



10. Procedimiento para la producción de unos dióxidos de silicio modificados en su superficie de acuerdo con la definición dada en una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que
- 5 un dióxido de silicio secado o una suspensión del dióxido de silicio o una torta de filtro se pone en contacto con por lo menos un organopolisiloxano que contiene por lo menos un enlace múltiple, siendo el dióxido de silicio un ácido silícico precipitado o un ácido silícico pirógeno y siendo el organopolisiloxano un polímero de una silicona, un poliéter y un acrilato y/o un polímero de una silicona, un poliéter y un metacrilato.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que
- 10 él comprende por lo menos una de las siguientes etapas:
- a) hacer reaccionar una solución de un silicato de metal alcalino con un agente de acidificación, de manera preferida en unas condiciones desde alcalinas hasta débilmente ácidas,
- 15 b) añadir más cantidad de un agente de acidificación para el ajuste de un valor del pH de 7 hasta 2 mediando obtención de una suspensión de dióxido de silicio,
- c) separar por filtración el material sólido precipitado y
- d) secar el material sólido mediante una desecación durante un tiempo largo, p.ej. en un secador tubular rotatorio o un secador de platos, o mediante una desecación durante un tiempo corto, p.ej. en un secador por atomización, en un secador rotatorio con evaporación instantánea, de tal manera que el producto tenga una
- 20 humedad residual más pequeña que 10 %,
- e) tratar el dióxido de silicio que se ha obtenido de esta manera con por lo menos un organopolisiloxano que contiene por lo menos un enlace múltiple.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que
- 25 se añade de 0,5 % en peso a 30 % en peso de un polisiloxano que modifica a las superficies de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 ó 6.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, o 12, caracterizado por que
- 30 el dióxido de silicio separado por filtración de acuerdo con la etapa c) y eventualmente lavado con agua desionizada, se vuelve a suspender con agua o con ácido sulfúrico o con una mezcla de agua y ácido sulfúrico y a continuación el organopolisiloxano que modifica a las superficies de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 ó 6 se añade a la suspensión, y la suspensión así obtenida se seca, de manera preferida se seca por atomización, de manera especialmente preferida de un modo tal que el producto tenga una humedad residual más pequeña que 10 % en peso.
- 35 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12 caracterizado por que el dióxido de silicio de acuerdo con la etapa d) se reúne y se mezcla íntimamente con un organopolisiloxano que modifica a las superficies de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 ó 6, de manera preferida durante un período de tiempo de 0 minutos a 120 minutos.
- 40 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que el ácido silícico y el organopolisiloxano se siguen mezclando durante 0 h - 2 h y/o se atemperan a 20 grados C hasta 150 grados C.
- 45 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 hasta 15, caracterizado por que después de la desecación del dióxido de silicio que modifica a las superficies, se lleva a cabo una molienda y/o se separan las partículas que tienen un diámetro situado por encima de 50  $\mu\text{m}$ .
- 50 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que un dióxido de silicio se muele y se modifica en su superficie al mismo tiempo en un equipo de molienda, de manera preferida en un molino de chorros.
- 55 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado por que el gas de molienda tiene una presión de  $\leq 4$  bares (absolutos) y/o una temperatura más pequeña o igual que 180 grados C, de manera preferida más pequeña que 100 grados C.

19. Procedimiento para la producción de un barniz endurecible por rayos UV, caracterizado por que él comprende una etapa de procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 hasta 18.
- 5 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado por que un dióxido de silicio modificado con organopolisiloxanos de acuerdo con la definición dada en una de las reivindicaciones 1 hasta 6 o respectivamente producido de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 hasta 18 se incorpora en una composición de barniz endurecible por rayos UV.
- 10 21. Utilización de una composición de barniz endurecible por rayos UV de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 9 para la producción de unos barnices de sobreimpresión endurecibles por rayos UV.
22. Un barniz de sobreimpresión endurecible por rayos UV, obtenible mediando utilización de una composición de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9.
- 15 23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado por que un dióxido de silicio modificado con organopolisiloxanos de acuerdo con la definición dada en las reivindicaciones 1 hasta 6 o respectivamente producido de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 hasta 18 se incorpora en una composición de tinta de sobreimpresión endurecible por rayos UV.