

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 115**

51 Int. Cl.:

B05D 3/06 (2006.01)

B05D 5/02 (2006.01)

B05D 3/02 (2006.01)

B05D 3/04 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2012** **PCT/EP2012/075846**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013** **WO13092521**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012** **E 12806034 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017** **EP 2794126**

54 Título: **Proceso para producir revestimientos mates homogéneos mediante endurecimiento por radiación**

30 Prioridad:

20.12.2011 EP 11194422

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

10.01.2018

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(50.0%)

Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL y
ALLNEX IP S.À.R.L. (50.0%)

72 Inventor/es:

FISCHER, WOLFGANG;
YUVA, NUSRET;
KEWELOH, LUDGER y
MEIER, ANTJE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 649 115 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

Proceso para producir revestimientos mates homogéneos mediante endurecimiento por radiación

La presente invención se refiere a un proceso para producir revestimientos mates y resistentes a los arañazos, que se lleva a cabo bajo la acción de radiación actínica sobre sistemas de revestimiento con dobles enlaces activados bajo polimerización por radicales libres.

El endurecimiento de sistemas de revestimiento con dobles enlaces activados por radiación actínica, como p. ej. la luz UV o también la radiación de electrones es conocido y está establecido técnicamente. Se entiende por radiación actínica radiación electromagnética, radiación ionizante, especialmente haces de electrones, rayos UV y luz visible (Roche Lexikon Medizin, 4.Auflage; Urban & Fischer Verlag, Munchen 1999). Es uno de los métodos de endurecimiento más rápidos en tecnologías de revestimiento. Los agentes de revestimiento basados en este principio se denominan por lo tanto, sistemas endurecidos o endurecibles por radiación actínica.

Una realización de sistemas de revestimientos endurecibles por radiación son formulaciones en las que todos los componentes están conectados mediante polimerización por radicales libres, los llamados sistemas con contenido en sólidos del 100 % en peso. Debido a la ausencia de componentes volátiles, se reduce, sólo ligeramente, la fuerza aplicada a la capa de revestimiento de estos sistemas con un contenido en sólidos del 100 % en peso, durante el proceso de endurecimiento. Esta ligera disminución hace que sea difícil producir superficies mates simplemente agregando agentes de mateado convencionales a la formulación de la laca. Una alternativa para la producción de superficies mates con los sistemas de revestimiento mencionados anteriormente es, por ejemplo, la estructuración mecánica de las superficies sin endurecer por medio de los correspondientes rodillos estructurados o mediante la aplicación de películas con una estructura definida, como p. ej. en los documentos EP-A 1 914 215 o EP-A 0578 957. Las películas con una estructura definida se eliminan nuevamente después de que la laca se haya endurecido. Sin embargo, tales métodos son difíciles de usar en cuanto a su reproducibilidad y dificultad de manejo.

Para la producción de superficies de revestimiento mates profundas, también son conocidos sistemas de revestimiento endurecibles por radiación, pretratados con radiación de alta energía en el intervalo de longitud de onda <230 nm, como se describe, por ejemplo, en Schubert et al. Farbe + Lack 117/5 (2011) S. 21 ff, Bauer et al. Progress in Org. Coatings 69 (2010) S. 287-293 y Bauer et al. Progress in Org. Coatings 64 (2009) S 474-481. El efecto logrado por este pretratamiento con luz UV de onda corta en el rango <230 nm es un microplegamiento del revestimiento generado fotoquímicamente. Este microplegamiento es responsable de una superficie mate profunda (véase, p. ej. el documento DE 10 2006 042 063 Al). Se conoce un procedimiento de dos etapas para ajustar el nivel de brillo de un revestimiento a partir del documento WO 81/00683 Al.

Posteriormente, la capa de laca se endurece bajo la superficie plegada con radiación UV convencional, tal como, por ejemplo, radiación de mercurio a media presión o haces de electrones.

Sin embargo, este proceso de mateado solo es adecuado para revestimientos que se aplican en espesores de capa pequeños de hasta aproximadamente 20 µm. Con espesores de capa mayores de aproximadamente 20 µm, se produce una formación de arrugas heterogénea que conduce a estructuras superficiales ásperas, defectuosas e inaceptables. Por lo tanto, el proceso previamente conocido no es adecuado para espesores de capa superiores a 20 µm ya que la estructura de la superficie es inaceptable.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención era proporcionar un proceso simple para la producción de revestimientos mates profundos homogéneos, que también fuera adecuado para revestimientos endurecibles por radiación con un espesor de capa de más de 20 µm.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que también son posibles revestimientos homogéneos y mates profundos para el caso de aplicación de película gruesa si la composición del agente de revestimiento endurecible por radiación correspondiente se irradia, en una etapa previa, con radiación UV de onda larga, lo que da como resultado la pregelificación del agente de revestimiento.

La invención proporciona en consecuencia un proceso para la fabricación de revestimientos mates, caracterizado porque

(1) se aplica un agente de revestimiento endurecible por radiación a un sustrato,

(2) el revestimiento endurecible por radiación de la etapa (1) se irradia con luz UV de longitudes de onda de ≥ 200 nm a ≤ 420 nm, preferiblemente de ≥ 280 nm a ≤ 420 nm, con una dosis de radiación de 25 a 120 mJ/cm², preferiblemente de 30 a 100 mJ/cm²,

(3) el revestimiento obtenido de la etapa (2) se irradia con luz UV de longitudes de onda de ≥ 120 nm a ≤ 230 nm, preferiblemente de ≥ 150 nm a ≤ 225 nm, más preferible de 172 nm, y

(4) el revestimiento obtenido de la etapa (3) se endurece finalmente por medio de radiación actínica.

donde en la etapa (1) el agente de revestimiento se aplica al sustrato en un espesor de capa de ≥ 24 µm a ≤ 500 µm.

La invención se refiere además a los objetos revestidos según el proceso de la invención.

A continuación se describe con más detalle el proceso según la invención.

Agentes de revestimiento endurecibles por radiación adecuados para la etapa (1) incluyen

- a) uno o más aglutinantes endurecibles por radiación
- 5 b) opcionalmente uno o más diluyentes reactivos, para reducir la viscosidad
- c) uno o más fotoiniciadores
- d) opcionalmente aditivos, fotoprotectores, estabilizadores, etc.
- e) opcionalmente pigmentos
- (f) opcionalmente rellenos adicionales
- 10 g) opcionalmente disolventes
- (h) opcionalmente agentes mateantes

Los aglutinantes adecuados según a) son polímeros y/u oligómeros que contienen al menos un, especialmente al menos dos dobles enlaces que puedan activarse con radiación actínica. Estos polímeros y/u oligómeros tienen habitualmente un peso molecular de valor medio de 250 a 50.000 g/mol, preferible de 500 a 25.000 g/mol, especialmente de 700 a 5.000 g/mol. Tienen un peso equivalente de doble enlace preferible de 100 a 4.000 g/mol, más preferible de 300 a 2.000 g/mol. Se usan preferiblemente en una cantidad de 5 a 99% en peso, preferible de 10 a 90% en peso, más preferible de 20 a 80% en peso, referido en cada caso al contenido en sólidos del agente de revestimiento según la invención. La determinación del valor medio del peso molecular de los aglutinantes se lleva a cabo por medio de cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como fase móvil.

En el marco de esta invención "(met)acrilato" se refiere a los correspondientes grupos acrilato o metacrilato o a una mezcla de ambos.

Ejemplos de aglutinantes endurecibles por radiación adecuados proceden de las clases de oligómeros y/o polímeros de los copolímeros (met)acrílicos (met)acrílico funcionales, poliéter (met)acrilatos, poliéster (met)acrilatos, epoxi (met)acrilatos, (met)acrilatos de uretano, amino (met)acrilatos, melamina (met)acrilatos, silicona (met)acrilatos y fosfaceno (met)acrilatos. Se da preferencia al uso de aglutinantes libres de unidades estructurales aromáticas. Se da preferencia a (met)acrilatos de uretano, fosfaceno (met)acrilatos y/o poliéster (met)acrilatos, más preferible (met)acrilatos de uretano, aún más preferible (met)acrilatos de uretano alifáticos.

Para reducir la viscosidad se pueden añadir a los aglutinantes descritos anteriormente, monómeros con doble enlace de bajo peso molecular, denominados diluyentes reactivos b).

Como diluyente reactivo b) también es posible usar compuestos que también (co)polimerizan durante el endurecimiento por radiación y de este modo se incorporan a la red de polímero. Diluyentes reactivos adecuados b,) con al menos un, especialmente al menos dos, enlaces activables con radiación actínica son monómeros olefínicamente insaturados, preferible monómeros vinilalifáticos y acrilatos, especialmente acrilatos, con al menos un doble enlace polimerizable por radicales libres y preferiblemente al menos dos dobles enlaces polimerizables por radicales libres. Diluyentes reactivos adecuados se describen en detalle en Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Reaktivverdünner", páginas 491 y 492.

A modo de ejemplo se pueden mencionar ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, preferiblemente de ácido acrílico con alcoholes mono- o polifuncionales, como diluyentes reactivos. Como alcoholes son adecuados por ejemplo los isómeros butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles, además alcoholes cicloalifáticos tales como isobomol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, dicitlopentanol, alcoholes arilalifáticos tales como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes tetrahidrofurfurílicos. Además, se pueden emplear derivados alcoxilados de estos alcoholes. Alcoholes divalentes adecuados son, por ejemplo, alcoholes tales como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los isómeros butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Alcoholes divalentes preferibles son 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Alcoholes trivalentes adecuados son glicerina o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Alcoholes tetravalentes son pentaeritritol o sus derivados alcoxilados. Un alcohol hexavalente adecuado es dipentaeritritol o sus derivados alcoxilados. Especialmente preferibles son los derivados alcoxilados de dichos alcoholes tri a hexavalentes.

Los agentes de revestimiento según la invención contienen uno o más fotoiniciadores c). El fotoiniciador se activa por medio de radiación electromagnética energética, como por ejemplo luz visible o especialmente, radiación UV,

p.ej. luz de longitud de onda de 200 a 700 nm, e inicia de este modo la polimerización de los grupos que se pueden activar con radiación actínica contenidos en los agentes de revestimiento según la invención.

Preferiblemente el fotoiniciador se selecciona del grupo que consiste en fotoiniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Los fotoiniciadores adecuados de tipo II son compuestos cetónicos aromáticos como p.ej. benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis (dimetilamino) benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Los fotoiniciadores adecuados de tipo I son, por ejemplo, benzoínas, derivados de benzoína, especialmente éteres de benzoína, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, especialmente óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenilglioxílico, alcanforquinona, α -aminoalquilfenonas, α , α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas.

Los agentes de revestimiento pueden contener aditivos d). Los aditivos adecuados son, por ejemplo, fotoprotectores, como el absorbente de UV y atrapador de radicales libres reversible (HALS), antioxidantes, agentes desgasificadores, agentes humectantes, emulsionantes, aditivos deslizantes, inhibidores de la polimerización, agentes adhesivos, agentes niveladores, agentes formadores de películas, agentes reológicos, tales como espesantes y los estructuralmente viscosos denominados "Sag Control Agents" (SCA), retardantes de llama, inhibidores de corrosión, ceras, desecantes y biocidas.

Estos y otros componentes adecuados se describen en el libro "Lackadditive" de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, en D. Stoye y W. Freitag (Editors), "Paints, Coatings and Solvents", Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, "14.9. Solvent Groups", páginas 327 a 373.

Los agentes de revestimiento también se pueden pigmentar de acuerdo con e). Preferiblemente contienen al menos un pigmento seleccionado del grupo que consiste en pigmentos orgánicos e inorgánicos, transparentes y opacos, aportadores de color y/o efectos, así como conductores eléctricos. Los pigmentos adecuados e) y los rellenos f) se describen, por ejemplo, en Lückert, Pigmente und Füllstofftablets, Poppdruck, Langenhagen, 1994.

Opcionalmente, pueden añadirse disolventes g) a las composiciones de revestimiento. Los disolventes adecuados son inertes a los grupos funcionales disponibles del agente de revestimiento desde el momento de la adición hasta el final del proceso. Son p.ej. adecuados disolventes utilizados en la tecnología de lacado, tales como hidrocarburos, alcoholes, cetonas y ésteres, p.ej. tolueno, xileno, isooctano, acetona, butanona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida.

Los agentes de revestimiento también pueden contener agentes mateantes h). Los agentes mateantes adecuados son, p. ej., dióxido de silicio, que se ajusta al tamaño de partícula requerido para el revestimiento correspondiente. Alternativamente, también se pueden usar condensados de urea-metanal o mezclas basadas en poliamida 12.

De acuerdo con el proceso según la invención, en la primera etapa (1), el agente de revestimiento se aplica a un sustrato adecuado por métodos conocidos por expertos en la técnica. El agente de revestimiento se aplica al sustrato en espesores de capa (antes del endurecimiento) de $\geq 5 \mu\text{m}$ a $\leq 650 \mu\text{m}$, preferible de $\geq 20 \mu\text{m}$ a $\leq 600 \mu\text{m}$, más preferible de $\geq 24 \mu\text{m}$ a $\leq 500 \mu\text{m}$.

Los sustratos adecuados para el proceso según la invención son por ejemplo sustratos minerales, madera, materiales de madera, metal, plástico, materiales ligados a fibras, etc.

En la etapa (2) el agente de revestimiento endurecible por radiación se irradia con luz UV de longitud de onda de $\geq 200 \text{ nm}$ a $\leq 420 \text{ nm}$, preferiblemente de $\geq 280 \text{ nm}$ a $\leq 420 \text{ nm}$. La dosis de radiación requerida está en el rango de 25 a 120 mJ/cm^2 , preferiblemente de 30 a 100 mJ/cm^2 . En esta etapa (2), tiene lugar una denominada pregelificación del agente de revestimiento.

Como fuentes de radiación de luz UV en el rango de longitud de onda especificada para la etapa (2) se utilizan por ejemplo focos emisores de UV-A (p.ej. lámparas fluorescentes, lámparas o tecnología LED, que son suministradas p.ej. por la compañía Panacol-Elosol GmbH, Steinbach, República Federal de Alemania, bajo la denominación UV-H 254, Quick Start UV 1200, UV-F 450, UV-P 250C, UV-P 280/6 o UV-F 900), lámparas de vapor de mercurio de alta o media presión en las que el vapor de mercurio puede ser modificado mediante la dotación de otros elementos como galio o hierro, lámparas pulsantes (conocidas bajo la denominación de lámparas de flash UV), o lámparas halógenas. Otros tipos de emisores o lámparas de UV adecuados se describen en R. Stephen Davidson, "Exploring the Science, Technology and Applications of U.V and E.B. Curing", Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, "An Overview", Page 16, Figure 10, o Dipl.Ing. Peter Klamann, "eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender", página 2, octubre de 1998. Los focos emisores pueden instalarse de manera estacionaria, de modo que el objeto a ser irradiado se mueve frente a la fuente de radiación por medio de un dispositivo mecánico, o los emisores pueden ser móviles y el objeto a irradiar no cambia su lugar durante la solidificación.

En el proceso según la invención se usan en la etapa (2) preferiblemente lámparas de vapor de mercurio de alta o media presión, en la que el vapor de mercurio se puede modificar mediante la dotación de otros elementos como galio o hierro.

La irradiación en la etapa (2) se lleva a cabo preferiblemente bajo condiciones atmosféricas, es decir, no en condiciones de gas inerte y/o atmósfera reducida en oxígeno.

Posteriormente, en la etapa (3), el revestimiento obtenido de la etapa (2) se irradia con luz UV de longitud de onda de ≥ 120 nm a ≤ 230 nm, preferiblemente de ≥ 150 nm a ≤ 225 nm, más preferible de 172 nm, con lo que se consigue un microplegamiento.

Las fuentes de radiación adecuadas para la etapa (3) son las lámparas de rayos ultravioleta Excimer, que emiten luz UV en el intervalo de ≥ 120 nm a ≤ 230 nm, preferiblemente de ≥ 150 nm a ≤ 225 nm, más preferible de 172 nm. El microplegamiento según la etapa (3) debe llevarse a cabo en una atmósfera empobrecida en oxígeno o en ausencia completa de oxígeno, es decir bajo una atmósfera de gas inerte. El endurecimiento en la etapa (3) se lleva a cabo más preferible bajo una atmósfera de gas inerte. Por gas inerte se entiende un gas que no se descompone por la radiación actínica bajo las condiciones de endurecimiento aplicadas, que no inhibe el endurecimiento y no reacciona con los agentes de revestimiento aplicados según la invención. Preferiblemente se usa nitrógeno, dióxido de carbono, gases de combustión, helio, neón o argón, especialmente nitrógeno. Este nitrógeno debe contener solo cantidades muy pequeñas de gases extraños, como el oxígeno. Preferiblemente se usan niveles de pureza de < 300 ppm de oxígeno.

El endurecimiento final (etapa (4)) del revestimiento obtenido a partir de la etapa (3) se consigue por medio de radiación actínica como, por ejemplo, radiación UV, radiación de haz de electrones, radiación de rayos X o radiación gamma. Preferible es la radiación UV en el intervalo de longitud de onda de ≥ 200 nm a ≤ 420 nm, preferiblemente de ≥ 280 nm a ≤ 420 nm a una dosis de radiación de 80 a 4.000 mJ/cm², preferiblemente de 80 a 2.000 J/cm², más preferible de 80 a 600 mJ/cm² y radiación de electrones (150 a 300 kV) con una dosis de 10 a 100 kGy, preferiblemente de 20 a 50 kGy. Como fuentes de radiación UV sirven en particular, lámparas de mercurio de alta y media presión, en las que el vapor de mercurio puede dotarse con otros elementos tales como galio o hierro. Además, son adecuados los LED emisores de luz UV, las lámparas de láser pulsante, que se conocen bajo la denominación de lámparas de flash UV. Los emisores de electrones adecuados son los conocidos emisores de tipo Scanner o Curtain.

La irradiación en la etapa (4) también puede llevarse a cabo opcionalmente en ausencia de oxígeno, p.ej. bajo una atmósfera de gas inerte o una atmósfera reducida en oxígeno. Además, la irradiación puede tener lugar cubriendo el revestimiento con medios transparentes a la radiación. Ejemplos de éstos son p.ej. películas de plástico. Para el endurecimiento final de la etapa (4) por medio de radiación de electrones, la irradiación se lleva a cabo preferiblemente bajo condiciones de gas inerte.

Durante el endurecimiento bajo condiciones atmosféricas, los focos emisores pueden instalarse de forma estacionaria, de modo que el objeto a irradiar se mueve frente a la fuente de radiación por medio de un dispositivo mecánico, o los emisores pueden ser móviles y el objeto a irradiar no cambia su lugar durante el endurecimiento final.

Durante el endurecimiento bajo condiciones de gas inerte, los emisores se instalan preferiblemente en una posición fija, de modo que el objeto a irradiar se mueve frente a la fuente de radiación por medio de un dispositivo mecánico.

En una realización del proceso según la invención el endurecimiento final (4) se alcanza por medio de radiación UV en el intervalo de longitud de onda de ≥ 200 nm a ≤ 420 nm, preferiblemente de ≥ 280 nm a ≤ 420 nm. La dosis de radiación es de 80 a 4.000 mJ/cm², preferiblemente de 80 a 2.000 mJ/cm², más preferible de 80 a 600 mJ/cm².

En una realización adicional del proceso según la invención el endurecimiento final (4) se alcanza por medio de radiación de electrones (70 a 300 kV) bajo condiciones de gas inerte. La dosis de radiación es de 10 a 100 kGy, preferiblemente de 20 a 50 kGy.

Ejemplos

Todos los porcentajes son porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario.

Aglutinante a1): acrilato de uretano a base de alofanato alifático, viscosidad (23°C)

60.000 mPas, Mn = 1.100 g/mol.

Aglutinante a2): acrilato de poliéster alifático, Mn = 720 g/mol.

Tabla 1 Composición de los agentes de revestimiento

	I [% peso]	II [% peso]	III [% peso]	IV [% peso]
Aglutinante a1)	28,0	48,0		
Aglutinante a2)			46,0	23,0
Diacrilato de hexanodiol b)	35,0	42,7	13,0	21,0
Tripropilenglicol diacrilato b)			34,0	18,4
Óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina c)	0,3			0,3
1-hidrox ciclohexilfenol cetona c)		3,5	3,2	
Éster etílico del ácido 2,4,6-trimetilbenzoilfosfínico c)		0,6	0,6	
Benzofenona c)			1,0	
Dispersante basado en un copolímero con grupos ácidos d)	2,0			
Dispersante basado en un copolímero con grupos afines al relleno d)				0,8
Agente mateante basado en sílice precipitada h)	2,0	2,0	2,0	10,6
Antiespumante basado en polisiloxanos d)	0,2	0,2	0,2	0,1
Fotoestabilizador de amina estéricamente obstaculizado d)	1,0	1,2		
Derivado de hidroxifeniltriazina d)	1,5	1,8		
Dióxido de titanio e)	30,0			25,8
	100,0	100,0	100,0	100,0

Los agentes de revestimiento I a IV mencionados anteriormente, que en lo siguiente también se denominan formulaciones de laca, se aplican sobre una placa mineral reforzada con fibra (Europakarton) con un espesor de capa de 30 µm por medio de un aplicador de espiral y se endurecen a continuación según los siguientes procesos A1), A2), B1), B2), C1) y C2) por medio de radiación.

A1) Endurecimiento por radiación del agente de revestimiento con radiación de electrones (170 kV) (referencia).

A2) Endurecimiento por radiación por medio de radiación UV (emisor UV de la compañía 1ST Nürtingen, DE, emisor de Hg de media presión) (referencia).

B1) Irradiación con emisor de Excimer (172 nm) para microplegamiento, es decir mateado del revestimiento y a continuación endurecimiento final con radiación de electrones (170 kV) (referencia).

B2) Irradiación con emisor de Excimer (172 nm) para microplegamiento, es decir mateado del revestimiento y a continuación endurecimiento con radiación UV (emisor UV de la compañía 1ST, Nürtingen, DE, emisor de Hg de media presión) (referencia).

C1) Pregelificación con radiación UV (emisor UV de la compañía 1ST, Nürtingen, DE, emisor de Hg dotado de galio de media presión), y luego irradiación con emisor Excimer (172 nm) para microplegamiento, es decir mateado del revestimiento y a continuación endurecimiento final con radiación de electrones (170 kV).

C2) Pregelificación con radiación UV (emisor UV de la compañía 1ST, Nürtingen, DE, emisor de Hg dotado de galio de media presión), y luego irradiación con lámpara Excimer (172 nm) para microplegamiento, es decir mateado del revestimiento y a continuación endurecimiento final mediante radiación UV (emisor UV de la compañía 1ST Nürtingen, DE, emisor de Hg de media presión).

La dosis de radiación se midió con un radiómetro de la compañía International Light Technologies, Peabody MA, USA.

Tabla 2: Resultados de los procesos de endurecimiento A1, A2, B1, B2, C1 y C2

	Formulación de laca	Proceso de endurecimiento	Dosis UV (gelificación)	Dosis (endurecimiento final)	Grado de brillo 60° ¹
1 (V)	I	A1	-	45 kGy	87 E
2 (V)	I	B1	-	45 kGy	5E Superficie no e.O. ²
3	I	C1	50-100 mJ/cm ²	45 kGy	5E Superficie e.O. ³
4 (V)	II	A1	-	45 kGy	87 E
5 (V)	II	A2	-	250-300 mJ/cm ²	85 E
6 (V)	II	B1	-	45 kGy	5 E Superficie no e.O. ²
7 (V)	II	B2	-	250-300 mJ/cm ²	5 E Superficie no e.O. ²
8	II	C1	50-100 mJ/cm ²	45 kGy	5 E Superficie e.O. ³
9	II	C2	50-100 mJ/cm ²	250-300 mJ/cm ²	5 E Superficie i.O. ³
10 (V)	III	A1	-	45 kGy	87 E
11 (V)	III	A2	-	250-300 mJ/cm ²	85 E
12 (V)	III	B1	-	45 kGy	5 E Superficie no e.O. ²
13 (V)	III	B2	-	250-300 mJ/cm ²	5 E Superficie no e.O. ²
14	III	C1	50-100 mJ/cm ²	45 kGy	5 E Superficie e.O. ³
15	III	C2	50-100 mJ/cm ²	250-300 mJ/cm ²	5 E Superficie e.O. ³
16 (V)	IV	A1	-	45 kGy	87 E
17 (V)	IV	B1	-	45 kGy	5E Superficie no e.O. ²
18	IV	C1	50-100 mJ/cm ²	45 kGy	5 E Superficie e.O. ³

(V): Referencia

1 El nivel de brillo a 60° se determinó mediante medición del brillo según DIN EN ISO 2813. El valor E significa unidades de luminancia.

5 2 Superficie no e.O. significa: la superficie del revestimiento no está en orden, es decir después de un examen visual experto de la superficie, el revestimiento tiene una estructura irregular con arrugas.

3 Superficie e.O. significa: la superficie del revestimiento está en orden, es decir después de un examen visual experto de la superficie, el revestimiento tiene una estructura homogénea sin formación de arrugas.

Todas las formulaciones I-IV proporcionan revestimientos mates homogéneos según los procesos de la invención (C1, C2). Los resultados son los mismos independientemente de si el endurecimiento final en la etapa (4) se llevó a cabo con radiación UV o con radiación de electrones.

- 5 El endurecimiento por radiación simple (A1, A2) de las formulaciones I-IV no muestra efectos de mateado en la superficie del revestimiento.

El mateado del revestimiento de las formulaciones I-IV con radiación Excimer (B1, B2) conduce a revestimientos mates, pero la estructura superficial no es satisfactoria, ya que se forma una estructura superficial irregular con arrugas.

Ensayos para diferentes espesores de capa de los agentes de revestimiento.

10 Tabla 3: Agente de revestimiento V

	V [Partes en peso.]
Aglutinante a1)	48,0
Diacrilato de hexanodiol b)	44,9
1-Hidroxiciclohexilfenilo cetona c)	3,5
Éster etílico del ácido 2,4,6-trimetilbenzoilfosfínico c)	0,6
Antiespumante a base de polisiloxano b)	0,2
Sebacato de bis (1-octiloxi-2,2,6, -tetrametil-4-piperidilo d)	1,2
2-[4-[(2-Hidroxi-3-Dodeciloxipropil)oxi]-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina-2-[4-[(2-hidroxi-3-trideciloxipropil)oxi]-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina d)	1,6

- 15 El agente de revestimiento V se aplicó con un espesor de capa de 24 µm mediante un aplicador de espiral en una placa mineral reforzada con fibra (Europakarton) y respectivamente con espesores de capa de 150 µm, 200 µm, 300 µm, 500 µm y 700 µm mediante un marco de montaje sobre una placa mineral reforzada con fibra (Europakarton) y se endureció según los métodos de endurecimiento B1) respectivamente C1) antes mencionados.

Tabla 4: Procesos de endurecimiento en función de los espesores de capa aplicados

	Espesor de capa [µm]	Proceso de endurecimiento	Dosis UV (gelificación)	Dosis (endurecimiento final)	Revestimiento ¹
19 (V)	24	B1	-	45kGy	Mate, superficie no e.O. ²
20	24	C1	100 mJ/cm ²	45kGy	Mate, superficie e.O. ³
21	150	C1	100 mJ/cm ²	45kGy	Mate, superficie e.O. ³
22	200	C1	100 mJ/cm ²	45kGy	Mate, superficie e.O. ³
23	300	C1	100 mJ/cm ²	45kGy	Mate, superficie e.O. ³
24	500	C1	100 mJ/cm ²	45kGy	Mate, superficie e.O. ³
25 (V)	700	C1	100 mJ/cm ²	45kGy	Sin mateado,

(V): Referencia

¹ El revestimiento fue evaluado a través de un examen visual experto tras el endurecimiento.

² Superficie no e.O. significa: la superficie del revestimiento no está en orden, es decir después de un examen visual experto de la superficie, el revestimiento tiene una estructura irregular con arrugas.

5 ³ Superficie e.O. significa: la superficie del revestimiento está en orden, es decir después de un examen visual experto de la superficie, el revestimiento tiene una estructura homogénea sin formación de arrugas.

Los revestimientos fabricados según el proceso de la invención generan superficies mates homogéneas (nº. 20) incluso con espesores de capa de 24 µm, mientras que el proceso conocido hasta ahora genera, con espesores de capa de 24 µm, superficies si bien mates, que presentan una estructura irregular con arrugas (nº. 19), lo que no es por tanto aceptable.

10 Los revestimientos (nº 21 a 24) fabricados mediante el proceso según la invención presentan superficies mates homogéneas hasta un espesor de capa de 500 µm. Sin embargo, con un espesor de capa de 700 µm, también mediante el proceso según la invención, ya no se consiguen superficies mates (nº 25).

REIVINDICACIONES

1. Proceso para fabricar superficies mates, caracterizado porque
(1) se aplica un agente de revestimiento endurecible por radiación a un sustrato,
(2) se irradia el revestimiento endurecible por radiación de la etapa (1) con luz UV de longitudes de onda de ≥ 200 nm a ≤ 420 nm a una dosis de radiación de 25 a 120 mJ/cm²,
(3) el revestimiento obtenido de la etapa (2) se irradia con luz UV de longitudes de onda de ≥ 120 nm a ≤ 230 nm,
(4) el revestimiento obtenido de la etapa (3) se endurece finalmente por medio de radiación actínica, donde en la etapa (1) el agente de revestimiento se aplica al sustrato en un espesor de capa de ≤ 24 μ m a ≤ 500 μ m
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (2) la irradiación con luz UV tiene lugar con longitudes de onda de ≥ 280 nm a ≤ 420 nm.
3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la irradiación en la etapa (3) se lleva a cabo con luz UV de longitudes de onda de ≥ 150 nm a ≤ 225 nm.
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la dosis de radiación en la etapa (2) es de 30 a 100 mJ/cm².
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el endurecimiento final de la etapa (4) se lleva a cabo con radiación UV a una longitud de onda de ≥ 200 nm a ≤ 420 nm y a una dosis de radiación de 80 a 4.000 mJ/cm².
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el endurecimiento final de la etapa (4) tiene lugar con radiación de electrones a dosis de 10 a 100 kGy.
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la etapa (1) se usa un agente de revestimiento que contiene
 - a) uno o más aglutinantes endurecibles por radiación,
 - c) uno o más fotoiniciadores.
8. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque como aglutinante endurecible por radiación se usa a) un oligómero y/o polímero seleccionado del grupo que consiste en copolímeros (met)acrílicos, polieter(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos, epoxi(met)acrilatos, uretano(met)acrilatos, amino(met)acrilatos, melamina(met)acrilatos, silicona(met)acrilatos y fosfaceno (met)acrilatos.
9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la etapa (2) se lleva a cabo en condiciones atmosféricas y la etapa (3) bajo una atmósfera de gas inerte.
10. Sustratos recubiertos de acuerdo con el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.