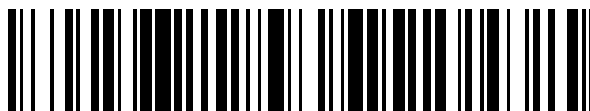


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 730**

51 Int. Cl.:

B05D 3/06 (2006.01)

B05D 5/02 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2018** **E 18020282 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020** **EP 3453463**

54 Título: **Procedimiento para ajustar la amplitud y la frecuencia de microplegamiento en el acabado mate fotoquímico de recubrimientos curables con radiación**

30 Prioridad:

06.09.2017 DE 102017008353

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

30.09.2020

73 Titular/es:

**IOT - INNOVATIVE
OBERFLÄCHENTECHNOLOGIEN GMBH (100.0%)
Permoserstraße 15
04318 Leipzig, DE**

72 Inventor/es:

**MEHNERT, REINER y
SCHUBERT, ROLF**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 784 730 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para ajustar la amplitud y la frecuencia de microplegamiento en el acabado mate fotoquímico de recubrimientos curables con radiación

5 La invención se refiere a un procedimiento para establecer amplitudes y frecuencias de plegado en el acabado mate fotoquímico de superficies curables por radiación.

Es conocido el efecto del microplegamiento fotoquímico de recubrimientos curables por radiación por medio de la absorción de radiación UV de alta energía, como se genera en el intervalo de longitud de onda de 160 a 230 nm mediante, por ejemplo, los radiadores de excímeros de xenón o KrCl y se describe en detalle en la literatura (SCHUBERT ET AL., FARBE + LACK, vol. 117/5, 2011, páginas 21 FF, BAUER ET AL., PROGRESS IN ORG. COATINGS, vol. 64, 2009, páginas 474 - 481, SCHUBERT ET AL., SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, vol. 203, 2009, páginas 3734-3740) y se utiliza para acabado mate de recubrimientos curables por radiación.

De esta forma, se pueden generar superficies de acabado mate profundo sin tener que usar agentes químicos de acabado mate.

15 El microplegamiento mismo se caracteriza topográficamente por magnitudes de medición como amplitudes de plegamiento y frecuencias de plegamiento. Ambas magnitudes determinan el grado de brillo y la apariencia háptica de la superficie microestructurada.

Esta relación se muestra, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente alemana DE 10 2006 042 063 A1.

20 La estructura topográfica del microplegamiento se determina por el tipo de radiador de excímero utilizado, la dosis de irradiación, la formulación del recubrimiento, por el tiempo que transcurre entre la preparación del microplegamiento y el curado final y por las propiedades del recubrimiento como la viscosidad y la temperatura.

La viscosidad del recubrimiento es particularmente importante para establecer la estructura del microplegamiento. Esta se determina por medio de la formulación y generalmente se ajusta al procedimiento de recubrimiento que se utiliza. Por esto, esta no se puede adaptar, o solo en una medida limitada, a los requisitos del microplegamiento fotoquímico.

25 El documento EP 2 794 126 A1 divulga un procedimiento para preparar superficies de acabado mate que se generan por microplegamiento de formulaciones de acrilato/metacrilato por irradiación. En tal caso, primero se irradia previamente la formulación aplicada por medio de una lámpara de media presión de Hg, dopada con Ga, que emite una longitud de onda entre 200 nm y 420 nm. El recubrimiento obtenido se irradia luego con una lámpara excímera con una longitud de onda de 172 nm, que genera un microplegamiento. A continuación, el recubrimiento se cura con radiación UV. Se describe que se pueden preparar recubrimientos homogéneos de acabado mate si el recubrimiento curable por radiación se irradia en una etapa anterior del microplegamiento con radiación UV policromática de onda larga por medio de, por ejemplo, lámparas de media presión de Hg dopadas con gas. Este paso del procedimiento también se conoce como "gelificación previa".

35 Físicamente, esta gelificación previa es un curado UV incompleto del recubrimiento. Aquí solo se convierte una parte, típicamente menos del 50%, de los enlaces dobles de acrilato originalmente existentes. La radiación UV policromática de onda larga penetra en toda la capa y genera una polimerización incompleta y una reticulación por todo el espesor de la capa, incluso a dosis de irradiación de 20-100 mJ/cm². El recubrimiento permanece aún líquido, pero tiene una viscosidad más alta que el recubrimiento no irradiado.

40 Sin embargo, se sabe que, con un curado UV tan incompleto, los procedimientos de polimerización por radicales y de reticulación continúan transcurriendo en el tiempo y el espacio, incluso después de que se haya interrumpido la irradiación.

Estas operaciones se denominan post-curado (R. MEHNERT ET AL., EUROPEAN COATING SHOW 2011, CONGRESS PROCEEDINGS).

45 Como resultado del post-curado UV, la viscosidad aumenta en la profundidad de toda la capa, pero no es estable en términos de tiempo y espacio. De esta manera, la estructura del microplegamiento posterior se ve influenciada de modo negativo.

La inestabilidad temporal y espacial de la polimerización y la reticulación incompletas en todo el espesor de la capa demuestra ser una desventaja técnica.

50 A pesar de la tasa de dosis constante de los radiadores de UV policromáticos de onda larga, se presentan fluctuaciones en la topografía del microplegamiento, lo que conduce a diferencias en el brillo y la háptica de la superficie.

Como resultado de esta inestabilidad, fluctúa el brillo medido a 85° de incidencia de la luz.

Este efecto técnicamente indeseable se presenta en particular si, aumentando la dosis de la irradiación preliminar, por ejemplo, debería reducirse el grado de brillo a 60° de incidencia de la luz.

En caso de incidencia de la luz rasante, la superficie mate parece parcialmente brillante y manchada.

5 De esta manera no es posible una configuración predeterminada y específica de la amplitud y la frecuencia del microplegamiento y, por lo tanto, de la háptica de la superficie.

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento que subsane esta desventaja. Este objetivo se logra mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

10 Sorprendentemente, se ha descubierto que se puede generar una estructura del microplegamiento determinable previamente y uniforme sobre toda la superficie recubierta si el curado incompleto con UV se efectúa solo en la superficie del recubrimiento en una zona de capa de hasta unos pocos micrómetros de profundidad.

Los radiadores UV monocromáticos de onda corta, que están disponibles, por ejemplo, como radiadores de baja presión de Hg, son particularmente adecuados para activar el curado incompleto con UV en la zona de la superficie de unos pocos micrómetros de profundidad.

15 A una presión de unos pocos milibares, una descarga de mercurio emite principalmente líneas de resonancia de Hg a 185 y 254 nm.

En las formulaciones de recubrimientos que contienen acrilatos o metacrilatos y fotoiniciadores, los fotones con una longitud de onda de 185 nm son absorbidos tanto por las moléculas de acrilato/metacrilato, como también por el fotoiniciador.

20 Desviándose de lo antes mencionado, la longitud de onda de 254 nm está en la mayoría de los casos por encima de la zona de absorción de acrilatos/metacrilatos y es absorbida exclusivamente por el fotoiniciador.

A concentraciones típicas de fotoiniciador de 10^{-1} mol/l y coeficientes de extinción del fotoiniciador a 254 nm de $\epsilon = 1 - 4 \times 10^4$ l/mol cm, se calcula una profundidad de penetración l de 2,5 a 10 μm a una extinción (EXT) de 1, correspondiente al 90% de absorción de los fotones, según $\text{EXT} = c \times \epsilon \times l$.

25 La profundidad de penetración de los fotones de 185 nm en acrilatos/metacrilatos es aún menor y está entre 0,5 y 1,5 μm .

Cuando la radiación monocromática de onda corta de los radiadores de baja presión de Hg se absorbe en formulaciones de acrilato/metacrilato, se origina un perfil de profundidad de los radicales iniciales de la polimerización en la zona de la superficie de unos pocos micrómetros.

30 En las formulaciones de recubrimientos que contienen acrilatos o metacrilatos, pero no fotoiniciadores, solo se absorben los fotones con una longitud de onda de 185 nm.

El perfil de profundidad de los radicales iniciales para la polimerización se limita entonces a un máximo de 1,5 μm y un aumento en la viscosidad se limita a esta zona de profundidad.

De esta manera, también es posible ajustar la amplitud y la frecuencia del microplegamiento para formulaciones cuyo curado final se efectúa con electrones y no contienen fotoiniciadores.

35 Sin embargo, se requiere una dosis de irradiación relativamente alta para este ajuste de la amplitud y frecuencia del microplegamiento, ya que la intensidad de la línea efectiva de 185 nm constituye solo el 20% de la intensidad total de la emisión.

40 En el caso de formulaciones de acrilato/metacrilato que contienen fotoiniciadores, se ajusta la profundidad de penetración de los fotones de 185 y 254 nm y, por lo tanto, el aumento resultante de la viscosidad del recubrimiento en la superficie mediante la elección de la concentración adecuada de fotoiniciador.

En el caso de formulaciones de acrilato/metacrilato que no contienen fotoiniciadores, la viscosidad se incrementa en una capa superficial hasta una profundidad de 1,5 μm por absorción de los fotones de 185 nm.

45 Sin embargo, incluso la adición de fotoiniciadores con una fracción de unas pocas décimas de % en peso provoca una reducción significativa en la dosis de irradiación requerida para ajustar una frecuencia y amplitud de plegamiento predeterminadas. Con una dosis de irradiación constante, la amplitud y frecuencia de plegamiento también se pueden ajustar variando la concentración del fotoiniciador.

50 En un primer paso, de acuerdo con el procedimiento según la invención, el recubrimiento se irradia con radiación monocromática de onda corta de líneas de resonancia de Hg a 185 y 254 nm con dosis de 60 a 1000 mJ/cm², preferiblemente de 100 a 600 mJ/cm² para aumentar la viscosidad en la zona de la superficie hasta profundidades de 10 μm , preferiblemente hasta 5 μm , antes de que, en un segundo paso, el recubrimiento provisto de esta manera, que

tiene un perfil de profundidad no homogéneo de la viscosidad, sea irradiado por fotones de un radiador de excímeros de xenón o KrCl para activar la microestructura fotoquímica.

5 En una configuración especial del primer paso del procedimiento, la amplitud y frecuencia de plegamiento se pueden ajustar irradiando un recubrimiento sin fotoiniciador con radiación monocromática de onda corta a 185 nm con dosis de 100 a 1500 mJ/cm².

También es posible lograr el ajuste de la amplitud y la frecuencia de plegamiento con radiación monocromática de onda corta de líneas de resonancia de Hg a 185 y 254 nm a dosis de irradiación constante seleccionando la concentración del fotoiniciador en el intervalo de 0,1 a 0,5% en peso.

10 Las formulaciones de acrilato/metacrilato generalmente consisten en aglutinantes oligoméricos de mayor viscosidad, como acrilatos de uretano, epoxi y poliéster, así como diluyentes reactivos como monómeros de acrilato con uno a cuatro enlaces dobles de acrilato por molécula.

15 Se añaden fotoiniciadores para provocar la polimerización por radiación UV. Si se usan electrones para curar los recubrimientos, puede prescindirse de fotoiniciadores. Los nanocomposites son un tipo especial de formulaciones curables por radiación. Aquí, las partículas de dióxido de silicio a nanoescala se incorporan a la matriz de acrilato/metacrilato (R: MEHNERT, F. BAUER, UV-CURABLE ACRYLATE NANOCOMPOSITES [Nanocomposites de acrilato curable con UV], J.POLYM.RES.vol.12 (2005), páginas 483-491).

Los radiadores de mercurio de baja presión son lámparas de descarga de gas hechas de cuarzo sintético o natural, que emiten a longitudes de onda de 254 y 185 nm y tienen una eficiencia óptica de aproximadamente 40%.

20 La irradiancia espectral que se puede lograr con fotones de 185 nm es aproximadamente del 20% de aquella a 254 nm.

25 Las lámparas de amalgama son una forma de realización de lámparas de mercurio de baja presión que es hasta de un orden de magnitud más potente. Debido a su baja potencia en comparación con los radiadores de media presión de Hg, generalmente no se utilizan radiadores de baja presión de Hg para el curado UV. Sin embargo, esta propiedad es ventajosa si se quiere lograr un curado superficial incompleto, como se utiliza en el procedimiento de acuerdo con la invención.

30 Las lámparas de excímeros son lámparas de descarga de gas con un cuerpo de lámpara hecho de cuarzo sintético y un relleno hecho de xenón (radiadores de excímeros de xenón con una emisión a 172 nm) o criptón con un donador de cloro (radiadores de KrCl con una emisión a 222 nm). Estas emiten radiación casi-monocromática VUV/UV, la cual origina moléculas dímeras excitadas como Ar₂^{*}, Xe₂^{*} o KrCl^{*} en caso de descomposición (B. ELIASON, U. KOGELSCHATZ, APPL.PHYS. B, vol. 46 (1988), páginas 299-303).

Una serie de otras moléculas de dímero también son adecuadas como fuentes de radiación de excímero, pero hasta ahora casi no han encontrado ninguna aplicación técnica.

La profundidad de penetración de los fotones de 126 nm en los recubrimientos de acrilato/metacrilato es de unos 10 nm, menos de 500 nm para 172 nm y de 2 µm para 222 nm.

35 Como resultado de la absorción de la irradiación de excímeros, se originan radicales de inicio en el recubrimiento, que conducen a la polimerización y la reticulación en la zona de la superficie. Esto aumenta el área de superficie hasta en un 20% y forma estructuras de pliegues. Este procedimiento se llama microplegamiento fotoquímico.

Se origina una capa de superficie sólida reticulada mediante el microplegamiento fotoquímico, pero el recubrimiento permanece sin reticular en profundidad.

40 Por esto, en una etapa posterior, el recubrimiento se cura por completo mediante curado con rayos UV o por haz de electrones.

El procedimiento de interferometría de luz blanca (WLI) se utiliza para examinar la topografía de la superficie creada por el microplegamiento fotoquímico.

45 Este procedimiento utiliza las interferencias de la luz de banda ancha. El haz de una fuente de luz se divide por un divisor de haz. Una parte se conduce a un espejo de referencia, la otra perpendicular al objeto a medir. Un haz se refleja en el espejo de referencia y el otro en la muestra a medir. Ambos haces reflejados se superponen en el camino de regreso y son grabados por una cámara. Las interferencias ocurren si la diferencia de longitud entre el espejo de referencia y la muestra es menor que la longitud de coherencia de la luz. La muestra se mueve verticalmente a través de la zona de interferencia.

50 Como resultado, se crean imágenes de interferencia que reflejan la topografía de la superficie en la zona de análisis (escaneo).

Las soluciones de acuerdo con la invención se describen con más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se aplica un recubrimiento de nanocomposite acrílico curable por radiación de la compañía Cetelon Nanotechnik Eilenburg (Alemania) con la designación de tipo 830/800 103 a un sustrato de melamina usando una máquina para aplicar barniz en laboratorio de Barberan Castelldefels (SP). El espesor de la capa es de 90 μm . Después de esperar unos segundos a que se establezca una superficie lisa, el recubrimiento se irradia con lámparas de Hg de baja presión. Diez lámparas de Hg de baja presión del tipo UVN 80 4C 15/1000 de UV Meyer Ilmenau (Alemania) están dispuestas geométricamente en paralelo y se encuentran en una cámara de irradiación que, entre otras cosas, también sirve para el blindaje óptico de la radiación.

Las muestras recubiertas se mueven sobre una cinta transportadora a través de la cámara de irradiación. En caso de un rendimiento constante de la lámpara de baja presión de Hg, la dosis de irradiación se ajusta por la velocidad y el número de ciclos. La dosis se mide con un dosímetro de Epigap Berlin (Alemania). En caso de un ciclo a una velocidad de 10 m/min se logra una dosis de 85 mJ/cm^2 . La irradiación siempre se efectúa al aire.

Luego, la muestra se mueve a través de la zona del haz de un radiador de excímeros de 172 nm a una velocidad de 20 m/min. La dosis de irradiación se ajusta a 2 mJ/cm^2 y se mantiene en todos los experimentos. En el mismo ciclo, el curado UV final se lleva a cabo utilizando un radiador de media presión de Hg con una potencia eléctrica específica de 150 W/cm. Tanto la irradiación de excímeros, como también el curado con UV, tienen lugar bajo nitrógeno a niveles de oxígeno <50 ppm.

Dado que el recubrimiento curado no se adhiere lo suficiente a la superficie de melamina, las partes pueden retirarse del sustrato y analizarse. La topografía de la superficie de las muestras se determina de esta manera con interferometría de luz blanca. El área de análisis es de aproximadamente 600 $\times$ 600 μm . Puesto que se puede derivar un perfil en cada posición de la superficie, se puede medir la amplitud y frecuencia de plegamiento.

La Figura 1 muestra una serie de estructuras plegables que se registraron en el intervalo de dosis de 0 a 510 mJ/cm^2 . El pliegue muy rugoso se puede ver claramente sin irradiación previa con lámparas de baja presión de Hg. El pliegue se vuelve más fino incluso con irradiación previa a 85 mJ/cm^2 .

Cuando se aumenta la dosis, la amplitud de plegamiento disminuye mientras que la frecuencia de plegamiento aumenta. Los valores medidos correspondientes se recopilan en la Tabla 1 (última columna). Las amplitudes y frecuencias de plegamiento de las superficies generadas por el procedimiento según la invención pueden establecerse dentro de amplios límites mediante la dosis de irradiación con radiadores de mercurio de baja presión.

La figura 1 muestra esta relación. Según la invención, la amplitud de plegamiento disminuye y la frecuencia de plegamiento aumenta al aumentar la dosis de la irradiación. Al tocar de modo rasante la superficie con la mano, se verificará que la superficie se vuelve cada vez más lisa a medida que aumenta la dosis de irradiación previa. De acuerdo con la invención, también se puede ajustar la háptica de la superficie.

La Tabla 1 muestra los valores de brillo para las diferentes muestras. No es posible un acabado mate uniforme sin irradiación previa. La háptica es insuficiente. Sin embargo, la muestra ya tiene una superficie mate profunda y hápticamente atractiva a partir de una dosis de irradiación previa de 85 mJ/cm^2 . Esta tendencia aumenta con dosis más altas. El brillo medido a 60° disminuye ligeramente al aumentar la dosis, mientras que el valor de brillo determinado a 85° aumenta. El recubrimiento verificado en caso de incidencia de luz rasante tiene un acabado mate uniforme. Esta evaluación está respaldada por la prueba de la háptica. Los valores de brillo de los recubrimientos mate producidos por el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ajustarse dentro de ciertos límites mediante la elección de la dosis de irradiación con lámparas de baja presión de Hg.

Irradiación previa con 185 y 254 nm Dosis en mJ/cm^2	Brillo a 60°	Brillo a 85°	Evaluación de la háptica de la superficie	Ajuste de amplitud (en μm) y frecuencia (oscilaciones por 600 μm) del plegamiento
Sin	11,6	2,4	no bien	14/2
85	3,8	8,8	bien	8/12
170	3,4	9,9	bien	6/20
255	3,5	9,6	bien	
340	3,4	12,5	bien	5/30
510	3,2	13,8	bien	4/33

Ejemplo 2 (no forma parte de la presente invención)

Se aplica un recubrimiento de nanocomposite de acrilato de la compañía Cetelon Nanotechnik Eilenburg (Alemania) con la denominación de tipo 830/800 103 a un sustrato de melamina usando una máquina de aplicación de barniz para laboratorio de la compañía Barberan Castelldefels, Barcelona (España).

El espesor de la capa es de 90 μm . Después de esperar unos segundos hasta que se establezca una superficie lisa, el recubrimiento se irradia previamente de manera correspondiente con el estado de la técnica con una lámpara de media presión de Hg dopada con Ga.

La lámpara de Ga está ubicada en una cámara de irradiación a través de la cual se guía una cinta transportadora.

- 5 La dosis de irradiación se mide con un radiómetro UV de Epigap Berlin (Alemania).

Para lograr dosis en el intervalo de hasta 100 mJ/cm^2 , la potencia eléctrica de la lámpara de Ga se ajusta al mínimo técnico del 30% y la velocidad del ciclo varía entre 10 y 50 m/min . La irradiación se lleva a cabo al aire.

Luego, la muestra se mueve a través de la zona del haz de un radiador de excímeros de 172 nm a una velocidad de 20 m/min . La dosis de irradiación se ajusta a 2 mJ/cm^2 y se mantiene en todos los experimentos.

- 10 En el mismo ciclo, el curado UV final se lleva a cabo utilizando una lámpara de media presión de Hg con una potencia eléctrica específica de 150 W/cm . Tanto la irradiación de excímeros como también el curado con UV tienen lugar bajo nitrógeno a niveles de oxígeno < 50 ppm.

- 15 Dado que el recubrimiento curado no se adhiere lo suficiente a la superficie de melamina, las partes se pueden despegar y analizar. La topografía de la superficie de las muestras se determina de esta manera con interferometría de luz blanca.

El área de análisis es de aproximadamente $600 \times 600 \mu\text{m}$. Como se puede derivar un perfil en cada posición de la superficie, se puede medir la amplitud y frecuencia de plegamiento. La Figura 2 muestra una serie de estructuras de plegamiento que se registraron en el intervalo de dosis de 0 a 110 mJ/cm^2 .

- 20 De nuevo es claramente el pliegue muy rugoso sin irradiación previa. Sin embargo, ya a 23 mJ/cm^2 el plegamiento se vuelve muy fino y casi no cambia su estructura hasta 43 mJ/cm^2 . A 110 mJ/cm^2 , en caso de incidencia rasante de luz, el acabado mate de la muestra parece no homogéneo hasta manchado. La amplitud de plegamiento está en el intervalo de 1 μm . La frecuencia de plegamiento aumenta bruscamente y ya no se puede evaluar.

] En la Tabla 2 se indican los valores de brillo de las muestras. Los valores de brillo son comparables para dosis entre 23 y 43 mJ/cm^2 . El valor de brillo a 60° es ligeramente mayor que en el Ejemplo 1.

- 25 A 85°, el valor del brillo ya está entre 23 y 28. A 110 mJ/cm^2 , ya no es posible un acabado mate uniforme. Todos los valores de brillo fluctúan dependiendo del lugar de medición,

Aunque la irradiación previa con lámparas de media presión de Hg dopadas con Ga conduce a un acabado mate homogéneo con una haptica satisfactoria en el intervalo de dosis < 100 mJ/cm^2 , este no se puede controlar por medio de la dosis.

- 30 Otra desventaja es el alto brillo en caso de incidencia de luz rasante. Incluso con dosis en el intervalo de 100 mJ/cm^2 , el acabado mate se vuelve no homogéneo y técnicamente inaceptable.

Ni la amplitud y la frecuencia de plegamiento ni los valores de brillo pueden ajustarse mediante la dosis de la irradiación previa según el procedimiento que corresponde al estado de la técnica.

Irradiación previa con radiador de Hg de presión media dopado con Ga Dosis en mJ/cm^2	Brillo a 60°	Brillo a 85°	Evaluación de la haptica de la superficie	Ajuste de amplitud (en μm) y frecuencia (oscilaciones por 600 μm) del plegamiento
Sin	11,6	2,4	no bien	14/2
23	3,8	28	bien	3/45
34	4,0	23	bien	
43	3,9	23	bien	3/42
110	5,9-10*	66-84*	no bien	1/no evaluable
*fluctuante según la posición de medida				

Ejemplo 3

- 35 Se aplica un barniz de acrilato de la compañía Lott Lacke Herford (Alemania) con la denominación de tipo LM 4446, que no contiene un fotoiniciador, a una tarjeta de prueba de barniz utilizando un raspador de alambre de 30 μm .

Después de esperar unos segundos a que se establezca una superficie lisa, el recubrimiento se irradia con lámparas de Hg de baja presión. La disposición de irradiación y la medición de dosis corresponden a los datos del Ejemplo 1. Como en el Ejemplo 1, la irradiación se lleva a cabo al aire.

Luego, la muestra se mueve a través de la zona del haz de un radiador de excímeros de 172 nm a una velocidad de 20 m/min. La dosis de irradiación se ajusta a 3 mJ/cm² y se mantiene en todos los experimentos. En el mismo ciclo, el curado UV final se lleva a cabo utilizando un radiador de media presión de Hg con una potencia eléctrica específica de 150 W/cm.

- 5 Tanto la irradiación de excímeros, como el curado con UV, tienen lugar bajo nitrógeno a contenidos de oxígeno < 50 ppm.

La estructura de la superficie se mide y registra con un microscopio óptico. Como se muestra en la Figura 3, la estructura de plegamiento de la muestra no irradiada previamente es más gruesa que la de la muestra irradiada previamente de acuerdo con la invención. Al irradiar previamente el recubrimiento con fotones de longitudes de onda de 185 y 254 nm, de acuerdo con la invención la amplitud de plegamiento se reduce y la frecuencia de plegamiento aumenta.

Ejemplo 4

15 A una laca de acrilato de la compañía Lott Lacke Herford (Alemania) con la denominación de tipo LM 4446, que originalmente no contiene un fotoiniciador, se agregan 0,125 a 0,5% en peso de una mezcla de fotoiniciador que se compone de 50% en peso de Darocure 1183 y 50 % en peso de Irgacure 184 (BASF Ludwigshafen (Alemania)). El barniz se aplica a una tarjeta de prueba de barniz con un raspador de alambre de 30 µm. Después de esperar unos segundos a que se establezca una superficie lisa, el recubrimiento se irradia con lámparas de Hg de baja presión. La formulación LM 4446 se denomina "barniz blando" porque forma estructuras de plegamiento particularmente finas.

20 La disposición de irradiación y la medición de dosis corresponden a los datos del Ejemplo 1. Como en el Ejemplo 1, la irradiación se lleva a cabo al aire.

Luego, la muestra se mueve a través de la zona del haz de un radiador de excímeros de 172 nm a una velocidad de 20 m/min. La dosis de irradiación se ajusta a 3 mJ/cm² y se mantiene en todos los experimentos. En el mismo ciclo, el curado final UV se lleva a cabo utilizando una lámpara de media presión de Hg con una potencia eléctrica específica de 150 W/cm. Tanto la irradiación de excímeros, como también el curado con UV, tienen lugar bajo nitrógeno a contenidos de oxígeno < 50 ppm.

La topografía de la superficie de las muestras se determina utilizando interferometría de luz blanca. El área de análisis es de aproximadamente 600 × 600 µm. Ya que se puede derivar un perfil en cualquier posición de la superficie, es posible medir la amplitud y frecuencia de plegamiento.

30 Las amplitudes y frecuencias de plegamiento de las superficies producidas según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ajustarse en caso de una dosis de irradiación constante mediante la elección de las concentraciones de fotoiniciador del recubrimiento con lámparas de Hg de baja presión.

La figura 4 muestra esta relación.

35 En la Tabla 4 se indican las amplitudes y frecuencias de plegamiento para las diferentes muestras. Según la invención, a una dosis de irradiación constante, con una concentración creciente del fotoiniciador, la amplitud de plegamiento disminuye y la frecuencia de plegamiento aumenta.

Concentración de fotoiniciador en % de irradiación previa con 185 y 254 nm, dosis constante 20 mJ/cm ²	Brillo a 60°	Brillo a 85°	Evaluación de la haptica de la superficie	Ajuste de amplitud (en µm) y frecuencia (oscilaciones por 600 µm) del plegamiento
0,125	2,1	6,7	bien	8/15
0,25	2,3	15	bien	4/25
0,5	2,3	19	bien	3/30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para ajustar la amplitud y la frecuencia del microplegamiento en el acabado mate fotoquímico de recubrimientos curables por radiación, en el cual, sobre la base de formulaciones de acrilato/metacrilato, el recubrimiento se irradia con radiación monocromática de onda corta de un radiador de mercurio de baja presión con líneas de emisión a 185 y 254 nm y dosis de 15 a 600 mJ/cm² o, sobre la base de formulaciones de acrilato/metacrilato libres de fotoiniciador, con radiación monocromática de una longitud de onda de 185 nm con dosis de 100 a 1500 mJ/cm², después de lo cual, se microestructura mediante un radiador de excímeros con líneas de emisión en el intervalo de 172 a 222 nm mediante irradiación con dosis de 0,5 a 10 mJ/cm² y, a continuación, el recubrimiento microestructurado se cura mediante irradiación UV o de electrones.
- 5
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la amplitud y la frecuencia del microplegamiento en el acabado mate fotoquímico de recubrimientos curables por radiación se pueden ajustar mediante irradiación con radiación monocromática de onda corta de un radiador de mercurio de baja presión a una dosis de irradiación constante eligiendo la concentración del fotoiniciador en el intervalo del 0,1 al 0,5 % en peso.

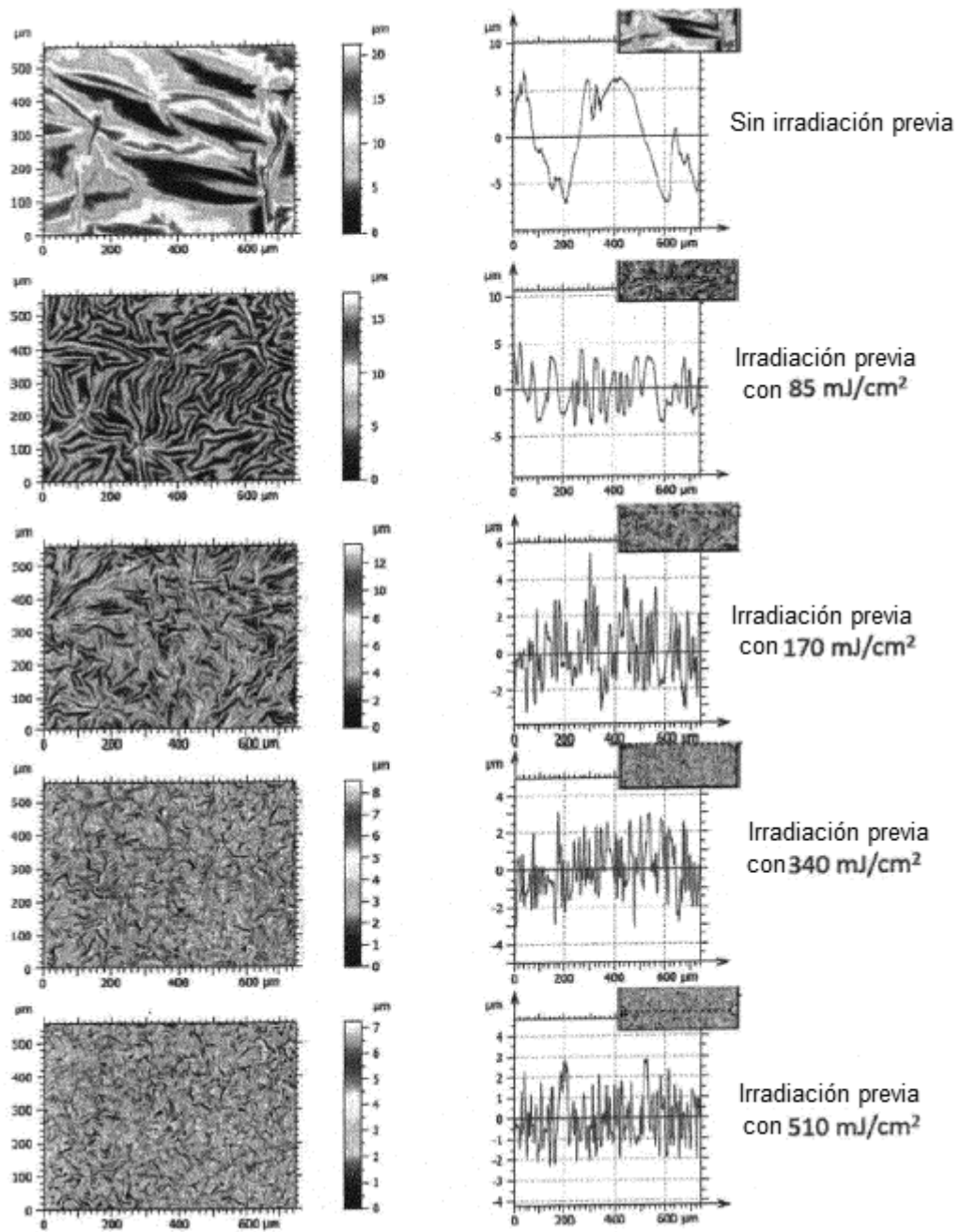


Figura 1: Irradiación previa con lámparas de Hg de baja presión. Dependencia de la estructura de plegamiento de la dosis

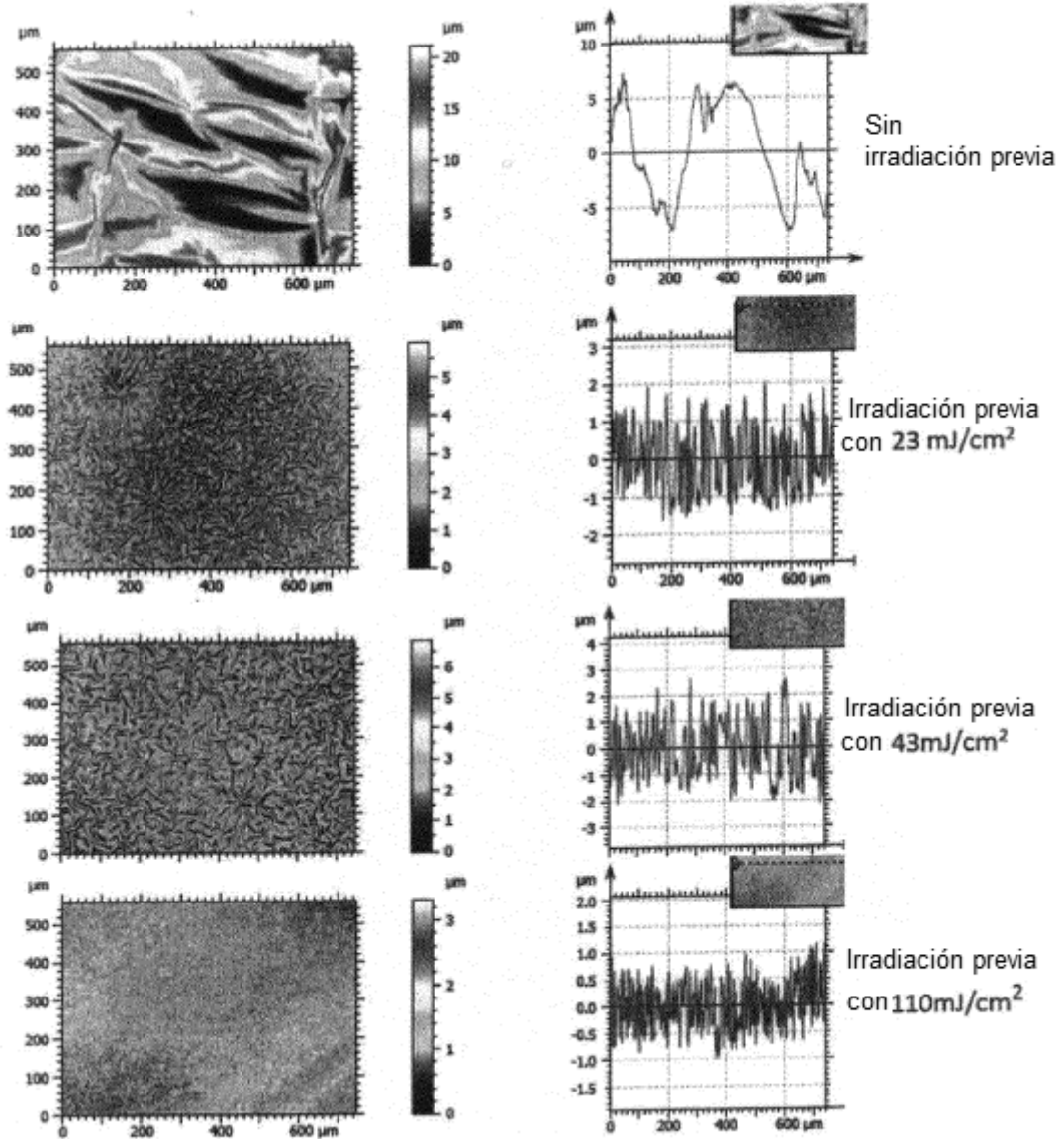


Figura 2: Irradiación previa con lámpara de Hg de presión media dopada con Ga: estructura de plegamiento como función de la dosis

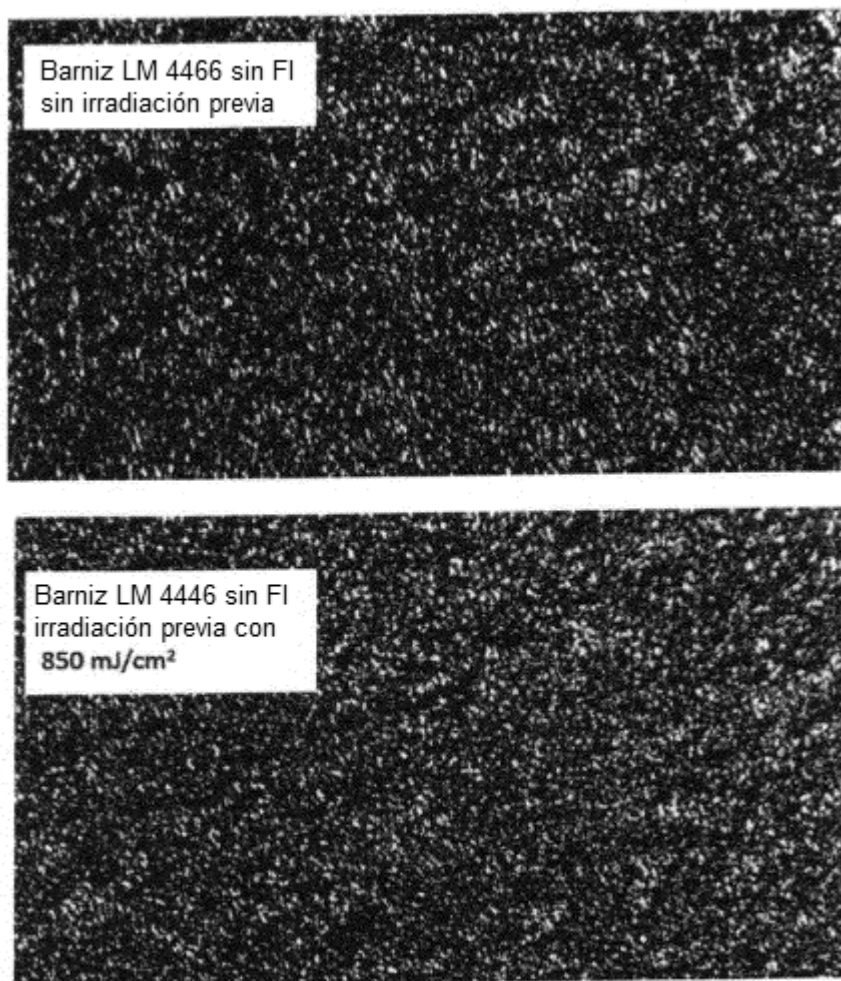


Figura 3: Recubrimiento sin fotoiniciador. Influencia de la irradiación previa con lámparas de Hg de presión baja en la estructura de la superficie

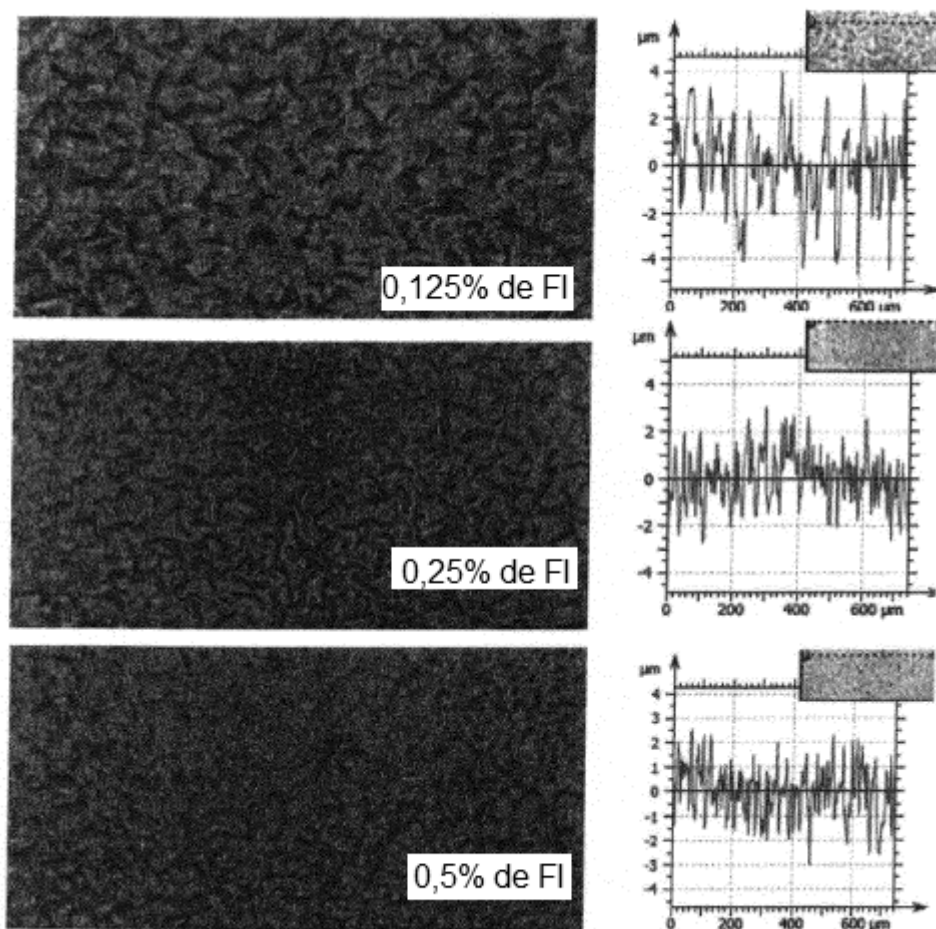


Figura 4: Irradiación previa con lámparas de Hg de presión baja a dosis constante de 20 mJ/cm^2 . Estructura de plegamiento como función de la concentración de fotoiniciador